ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



52. BAND HEFT 3 SEPTEMBER 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Inhalt.

Seite

D. Vermaas, Über eine neue Doppelbrechungsart in orientierten Gelen. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 3. 42) 131

B. Baule und *O. Kratky*, Die Dehnung der amorphen Bereiche bei affiner Verzerrung eines mizellaren Netzes. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 12. 3. 42) 142

Hildegard Wittek, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 136: Stickstoffkörper XXIV: Alkylnitrate. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 30. 3. 42) 153

Eduard Hertel und *Ursula Siegel*, Über die gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen durch Systeme mit abgeschlossener π-Elektronengruppe. (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. VII.) (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 8. 4. 42) 167

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Mahl und *J. N. Stranski*, Über Ätzfiguren an *Al*-Kristalloberflänchen. II. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 9. 7. 42.)

Eduard Hertel und *Christfried Leszczynski*, Experimentelle Feststellungen zu den theoretischen Vorstellungen über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe (vollständige Analyse von Adsorptionsspektren 8). (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 7. 42.)

G. Kortüm und *B. Finckh*, Über die Fluorescenz vielatomiger Moleküle. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 42.)

R. Fricke, Zur Berechnung der Oberflächenenergie fester Stoffe aus der Sublimationswärme. (58. Mitteilung betreffend das Gebiet aktiver Stoffe.) (Eingegangen am 29. 7. 42.)

Peter W. Schenk, Über das Schwefelmonoxyd. 10. Mitteilung: Bemerkungen zu einer gleichnamigen Arbeit von JE. KONDRATJEWA und W. KONDRATJEW. (Eingegangen am 2. 8. 42.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München 2 N.W., Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Die Veröffentlichung von Dissertationen in wissenschaftlichen Zeitschriften ist seitens der Fakultäten genehmigungspflichtig. Die erforderliche Genehmigung ist von dem Verfasser der betreffenden Arbeit selbst einzuholen. Wir bitten, sie dem Manuskript beizulegen.

Über eine neue Doppelbrechungsart in orientierten Gelen.

Von

D. Vermaas.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 3. 42.)

Bei der Analyse der Doppelbrechungserscheinungen an gequollenen oder imbibierten Gelen hat man mit dem Auftreten einer vierten Doppelbrechungskomponente neben der schon längst bekannten Eigen-, Stäbchen- und Spannungsdoppelbrechung zu rechnen. Die neue Doppelbrechung rührt von den im Gel unter dem Einfluß der Gerüstsubstanz orientierten Molekülen der Imbibitionsflüssigkeit her.

Die Abhängigkeit dieser „Adsorptionsdoppelbrechung" vom Quellungsgrad des Gels wird experimentell bestimmt. Eine weitere Diskussion dieser Erscheinungen im Zusammenhang mit dem Deformationsmechanismus des Gels wird in Aussicht gestellt.

1. Einleitung.

Nach den bisherigen Anschauungen ist die Doppelbrechung in orientierten gelartigen Mischkörpern im allgemeinen aus drei Anteilen zusammengesetzt, nämlich

1. Spannungsdoppelbrechung,
2. Eigendoppelbrechung,
3. Formdoppelbrechung.

Bei den in der Literatur beschriebenen Objekten hat man die auftretenden Doppelbrechungserscheinungen stets durch das Zusammenwirken dieser drei Arten von Doppelbrechung erklärt[1]). Ohne auf Vollständigkeit Anspruch zu machen, nennen wir die Untersuchungen AMBRONNS[2]) an Celloidin und daraus durch Denitrieren hergestellte Cellulose und die Arbeiten von WÄCHTLER[3]) und MÖHRING[4]). Aus den letzten Jahren stammen die mehr quantitativen Untersuchungen von KRATKY[5]), HERMANS[6]) und Mitarbeitern an Cellulose bzw. Celluloseestern.

[1]) Siehe z. B. den zusammenfassenden Aufsatz von W. J. SCHMIDT in Kolloid-Z. **96** (1941) 135. [2]) H. AMBRONN, Kolloid-Z. **18** (1916) 90, 273; **20** (1917) 173. [3]) M. WÄCHTLER, Kolloid-Beih. **20** (1924) 157. [4]) A. MÖHRING, Kolloid-Beih. **23** (1927) 152. [5]) O. KRATKY, Kolloid-Z. **68** (1934) 347. F. BREUER, O. KRATKY und G. SAITO, Kolloid-Z. **80** (1937) 139. O. KRATKY und P. PLATZEK, Kolloid-Z. **84** (1938) 268; **88** (1939) 78. [6]) P. H. HERMANS und P. PLATZEK, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 260, 269. P. PLATZEK, Diss. Utrecht 1939.

Von den letztgenannten Autoren wurden namentlich diejenigen optischen Erscheinungen untersucht, die bei der Deformation (Dehnung) eines ursprünglich isotropen, mehr oder weniger gequollenen Fadens auftreten. Es ergab sich, daß die Spannungsdoppelbrechung bei den in gequollenem Zustand deformierten Objekten, wovon hier bloß die Rede sein soll, nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt und meistens der beiden anderen Doppelbrechungsarten gegenüber zu vernachlässigen ist.

Die Gesamtdoppelbrechung des gequollenen Objektes würde sich somit bloß noch zusammensetzen aus seiner Eigendoppelbrechung und der WIENERschen Formdoppelbrechung, die im Falle der Cellulose und ihrer Derivate bekanntlich als Stäbchendoppelbrechung in Erscheinung tritt.

Als Eigendoppelbrechung eines gedehnten Fadens bezeichnen wir die von der Orientierung der Molekülkettenglieder in der Achsenrichtung herrührende Doppelbrechung der eigentlichen Gerüstsubstanz des Gels. Sowohl die Molekülteile in den amorphen Bereichen wie diejenigen der kristallisierten Gebiete tragen zum Zustandekommen der Eigendoppelbrechung bei. Wir dürfen sie der direkt gemessenen Doppelbrechung $(n_a - n_0)$ des ungequollenen (trockenen) Fadens gleichsetzen, und schreiben dann:

$$n_a - n_0 = f_e \cdot E, \tag{1}$$

worin E die Eigendoppelbrechung eines ideal orientierten Fadens darstellt und f_e ein Orientierungsfaktor ist, der für den isotropen Zustand den Wert Null und für den ideal orientierten den Wert Eins annimmt.

Zu der am gequollenen bzw. imbibierten Faden gemessenen Doppelbrechung trägt die Eigendoppelbrechung um den Betrag $f_e \cdot E/q$ bei. Hierin ist q der Quellungsgrad, d. h. das Volumverhältnis zwischen dem gequollenen (imbibierten) und dem trockenen Faden. Hinzu kommt dann die Stäbchendoppelbrechung, dessen Auftreten sich bekanntlich in einer Abhängigkeit der Gesamtdoppelbrechung vom Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit äußert. Im Falle vollständiger Orientierung läßt die Stäbchendoppelbrechung S sich für ein idealisiertes System nach der WIENERschen Theorie[1]) berechnen.

---

[1]) O. WIENER, Abh. math.-physik. Kl. sächs. Akad. Wiss. **32** (1912) 507.

Für die Doppelbrechung des gequollenen Fadens erhält man dann die zuerst von KRATKY und PLATZEK[1]) benutzte Formel:

$$n_a - n_0 = \frac{f_e \cdot E}{q} + f_s \cdot S. \qquad (2)$$

f_s ist wieder ein Orientierungsfaktor (wir wollen dahingestellt lassen, ob, wie KRATKY, PLATZEK und HERMANS annahmen, f_e und f_s stets den gleichen Wert aufweisen).

Nach der WIENERschen Theorie ist das Glied $f_s \cdot S$ immer positiv und erreicht den Grenzwert Null, wenn der Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit dem mittleren Brechungsindex der (anisotropen) Gerüstsubstanz gleich wird. Tatsächlich wurde von früheren Autoren (loc. cit.) verschiedentlich eine Abhängigkeit der gemessenen Doppelbrechung vom Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit gefunden, die qualitativ mit der nach der WIENERschen Theorie zu erwartenden übereinstimmt. Mehrmals ist jedoch schon darauf hingewiesen worden, daß die in den Gelen vorhandenen Strukturen kaum den idealisierten Voraussetzungen der WIENERschen Theorie entsprechen dürften, so daß die Möglichkeit ihres auch quantitativen Zutreffens fraglich erscheint[2]). Vereinzelt wurden aber auch schon qualitative Abweichungen von der Theorie beobachtet[3]).

In dieser Arbeit soll über einen Fall berichtet werden, in dem solche Abweichungen in besonders krasser Form hervortreten. Seine Auswertung deutet auf die Notwendigkeit einer Verallgemeinerung der Ergebnisse hin und es geht daraus hervor, daß bei gelartigen Mischkörpern im allgemeinen noch mit einer vierten, bisher durchwegs übersehenen Komponente der Doppelbrechung Rechnung zu halten ist.

2. Die Doppelbrechung orientierter Nitrocellulosefäden.

Gelegentlich einer Untersuchung über den Deformationsmechanismus nitrierter HERMANSscher Cellulosefäden, die an anderer Stelle veröffentlicht werden wird, haben wir die Doppelbrechung dieser Nitrocellulose in ihrer Abhängigkeit von dem Dehnungsgrad sowohl für trockene wie für imbibierte Fäden eingehend studiert. Es hat sich dabei herausgestellt, daß das optische Verhalten der Nitro-

[1]) O. KRATKY und P. PLATZEK, loc. cit. [2]) Siehe z. B. den zusammenfassenden Aufsatz von W. J. SCHMIDT in Kolloid-Z. **96** (1941) 135. [3]) P. H. HERMANS und P. PLATZEK, loc. cit.

cellulosefäden auch nicht annähernd mit Hilfe der Formel (2) dargestellt werden kann[1]).

Als Ausgangsmaterial für die hier zu beschreibenden Versuche, deren Ergebnis in Tabelle 1 zusammengefaßt ist, diente ein isotroper Nitrocellulosefaden, der in einem Gemisch von 83·3 Volum-% Äthanol und 16·7 Volum-% Aceton gequollen und durch Dehnen um etwa 150% orientiert worden war. Ein Teil des Fadens wies nach dem Trocknen eine negative Doppelbrechung von $-322 \cdot 10^{-5}$ auf, einen Wert, der also als seine Eigendoppelbrechung $f_e \cdot E$ anzusehen ist. Andere Abschnitte des gleichen gequollenen Materials wurden mit einer Reihe organischer Flüssigkeiten imbibiert. Diese wurden nach zwei Gesichtspunkten ausgewählt:

1. Sie verhielten sich der Nitrocellulose gegenüber völlig indifferent, d. h. ein trockener Nitrocellulosefaden nahm sie **nicht** auf, zeigte also beim Einlegen in dieselben **keine Quellung**. Die Imbibition gelang nur durch Einlegen der schon vorher im Alkohol—Aceton-Gemisch aufgequollenen Fäden in die betreffende Flüssigkeit. Es liegt also tatsächlich überall **der reine Fall einer Imbibition** vor und nicht etwa die Bildung einer Verbindung mit der Nitrocellulose bzw. eine Einlagerung im Gitter derselben, so daß **die Beeinflussung der Eigendoppelbrechung durch die Imbibitionsflüssigkeit als ausgeschlossen angesehen werden darf.**

2. Das Brechungsvermögen der Imbibitionsflüssigkeiten war von dem der trockenen isotropen Nitrocellulose ($n_D = 1·52$) nur wenig verschieden (siehe Spalte a der Tabelle). Die nach der WIENERschen Theorie berechnete Stäbchendoppelbrechung hatte daher für sämtliche Imbibitionsflüssigkeiten bloß geringe (positive) Werte in der Größenordnung von $10 \cdot 10^{-5}$ (der Faktor f lag für das betreffende Objekt in der Nähe von 0·6).

Träfe nun Formel (2) zu, so hätte man also — da q sich überall innerhalb der Grenzen 1·5 bis 1·8 bewog — in sämtlichen Fällen eine Gesamtdoppelbrechung von etwa -170 bis $-200 \cdot 10^{-5}$ auffinden müssen. Wie aber die Tabelle zeigt, wird diese Erwartung auch nicht annähernd, sogar nicht dem Vorzeichen nach, erfüllt! In den Spalten a und b sind der Brechungsindex n_D der Imbibitionsflüssigkeit und der

[1]) Es konnte gezeigt werden, daß auch in diesem Falle die Spannungsdoppelbrechung vernachlässigt werden kann, wenn die Deformation in gequollenem Zustand (in einem Alkohol—Aceton-Gemisch) vorgenommen wird. Für Einzelheiten sei verwiesen auf D. VERMAAS, Diss. Utrecht 1941.

Tabelle 1.

	a	b	c	d	e	f
Imbibitionsflüssigkeit	n_D	q	$(n_a - n_o) \cdot 10^5$ (beob.)	$\frac{f_e \cdot E}{q} \cdot 10^5$	$f_s \cdot S \cdot 10^5$	$f_a \cdot A' \cdot 10^5$
Trichloräthylen . .	1·475	1·53	− 209	− 211	+ 21	− 19
Xylol (Gemisch) . .	1·495	1·79	+ 219	− 180	+ 8	+ 391
Toluol	1·497	1·83	+ 251	− 176	+ 8	+ 419
Tetrachloräthan . .	1·497	1·77	− 412	− 182	+ 8	− 238
Äthylbenzol	1·498	1·79	+ 115	− 180	+ 8	+ 287
Benzol	1·501	1·79	+ 257	− 180	+ 3	+ 434
Sek. Butyljodid . .	1·503	1·67	− 339	− 193	+ 3	− 149
Chlorbenzol	1·525	1·79	+ 230	− 180	0	+ 410
Methyljodid	1·530	1·64	− 366	− 197	0	− 169
Äthylenbromid . .	1·538	1·75	− 380	− 184	+ 3	− 199
Benzylalkohol . . .	1·540	1·75	+ 191	− 184	+ 4	+ 371
Orthobromtoluol .	1·555	1·57	+ 202	− 205	+ 9	+ 398

Quellungsgrad q des imbibierten Fadens angegeben. Spalte c enthält die tatsächlich (für Natriumlicht) beobachtete Doppelbrechung des imbibierten Fadens. Die Werte schwanken außerordentlich von Flüssigkeit zu Flüssigkeit und lassen sich nicht, wie es Gleichung (2) verlangt, als die Summe von Eigendoppelbrechung $f_e \cdot E/q$ und Stäbchendoppelbrechung $f_s \cdot S$ (Spalte d und e) darstellen.

In der letzten Spalte f ist die Differenz der beobachteten Doppelbrechung (Spalte c) und der nach (2) berechneten $(d+e)$ angeführt; sie kann offensichtlich sowohl positiv wie negativ sein und hat oft dieselbe Größenordnung wie die Eigendoppelbrechung. Wir haben diese Differenz mit $f_a \cdot A'$ bezeichnet; sie stellt ein Zusatzglied dar, mit dem Gleichung (2) zu erweitern ist, um den tatsächlichen Verhältnissen gerecht zu werden. Es sei hier noch erwähnt, daß die Reihenfolge, in welcher die Imbibitionen stattfinden, keinen Einfluß auf das Ergebnis hat.

Die gefundenen Erscheinungen erinnern stark an die, welche Hermans und Platzek[1]) für den Fall der Hydratcellulose bei Imbibition mit Äthylenbromid und Benzylalkohol erwähnen. Allein die Erscheinungen sind bei der Nitrocellulose viel deutlicher. Schon viel früher hat Neubert[2]) Doppelbrechungsänderungen in Celloidin- und

[1]) P. H. Hermans und P. Platzek, loc. cit. [2]) H. Neubert, Kolloid-Beih. **20** (1925) 244.

Cellulosegelen aufgefunden, die auftreten, wenn diese Gele in ein Farbstoffbad gelegt werden. MÖHRING[1]) berichtet ebenfalls über anomale Doppelbrechung bei Gelen, nämlich im Fall von Mischungen von Gelatine und *m*-Kresol.

Die Hypothese liegt auf der Hand, daß die gefundenen Doppelbrechungserscheinungen durch eine Orientierung der Flüssigkeitsmoleküle unter dem Einfluß der Nitrocelluloseketten verursacht werden. MÖHRING (loc. cit.) gibt eine ähnliche Deutung für die anomale Doppelbrechung: er nimmt eine Orientierung der *m*-Kresolmoleküle im Gelatinegel an. NEUBERT (loc. cit.) spricht von optisch und räumlich anisotropen, orientiert eingelagerten Farbstoffteilchen.

Prinzipiell verschieden von der hier beschriebenen Doppelbrechung sind die Doppelbrechungserscheinungen, welche WÄCHTLER[2]) und nach ihm DERKSEN, KATZ, HESS und TROGUS[3]) bei Gemischen von Nitrocellulose mit Campher oder anderen Gelatinierungsmitteln beobachteten. Bei diesen Untersuchungen handelt es sich ja um Stoffe, welche typische Additionsverbindungen mit der Nitrocellulose bilden; die Nitrocellulose quillt in denselben auf und röntgenographisch findet man Gitteränderungen. Ganz anders ist die Sachlage in unserem Fall. Wie schon gesagt, übt keine der benutzten Imbibitionsflüssigkeiten auch nur die geringste quellende Wirkung auf die Nitrocellulose aus, und die neue Doppelbrechung tritt bei Imbibition mit jeder beliebigen Flüssigkeit auf.

Eine besondere Stellung nehmen in der Tabelle Benzol und seine Derivate ein. Der Benzolkern hat offensichtlich immer, wenn das Molekül in das orientierte Nitrocellulosegel gebracht wird, eine stark positive Doppelbrechung $f_a \cdot A'$ zur Folge. Wenn die Benzolmoleküle mit ihrer Ringebene parallel zur Längenachse der Kettenmoleküle orientiert werden, kann man auf Grund der bekannten Hauptpolarisierbarkeiten des Benzolmoleküls tatsächlich das Entstehen einer positiven Doppelbrechung erwarten. Man muß aber stets bedenken, daß es zweifelsohne außerdem eine Wechselwirkung zwischen Nitrocellulosemolekülgliedern und angelagerten Benzolmolekülen geben wird, die eine Änderung des Polarisierbarkeitsellipsoids, also der „Eigendoppelbrechung" beider Molekülarten ergibt.

---

[1]) A. MÖHRING, loc. cit. [2]) M. WÄCHTLER, loc. cit. [3]) J. C. DERKSEN, J. R. KATZ, K. HESS und C. TROGUS, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 371; **151** (1930) 172.

Aus dem obenstehenden geht hervor, daß zur richtigen Beschreibung der Doppelbrechungsverhältnisse in einem imbibierten Faden die Formel (2) einer Erweiterung bedarf. Es gilt im allgemeinen Fall:

$$n_a - n_0 = \frac{f_e \cdot E}{q} + f_s \cdot S + f_a \cdot A'. \tag{3}$$

Trotz des im Zusatzglied $f_a \cdot A'$ seinen Ausdruck findenden, von der chemischen Eigenart des Imbibitionsmittels abhängigen anomalen Doppelbrechungsanteils liegen in der Literatur glatte Doppelbrechungskurven vor, die bei Nitrocellulosegelen erhalten worden sind (AMBRONN, WÄCHTLER). Tatsächlich war es auch in unserem Fall möglich schöne Kurven zu erhalten, die qualitativ der WIENERschen Theorie entsprachen; die einzige Bedingung hierfür war die richtige Wahl der Imbibitionsflüssigkeiten. Imbibiert man den Faden mit einer Reihe aliphatischer Alkohole oder mit einer Reihe Mischungen zweier Komponenten in verschiedenen Verhältnissen (äthylalkoholische Lösungen von Kaliumquecksilberjodid), so bekommt man tatsächlich glatte Kurven[1]). Für jede Imbibitionsflüssigkeit ist die Gesamtdoppelbrechung dann gemäß Formel (3) aus Eigendoppelbrechung und Stäbchendoppelbrechung nebst dem Anteil $f_a \cdot A'$ zusammengesetzt. Man muß das Entstehen glatter „WIENERscher" Kurven wohl dadurch erklären, daß bei Imbibition mit Gemischen stetig verändernder Zusammensetzung der Wert von $f_a \cdot A'$ sich stetig mit dem Mischungsverhältnis der Komponenten ändern wird und dies auch bei Imbibition mit z. B. einer homologen Reihe von Alkoholen der Fall sein kann. Aus der Tabelle geht ja hervor, daß chemisch verwandte Imbibitionsmittel für einen bestimmten Faden nahezu den gleichen Wert von $f_a \cdot A'$ ergeben. Es sei an dieser Stelle noch an eine Arbeit von FREY-WYSSLING[2]) erinnert, in welcher dieser Autor aus der Neigung verschiedener in der Literatur vorliegenden Stäbchendoppelbrechungskurven auf eine gegenseitige Wechselwirkung zwischen Gerüstsubstanz und Imbibitionsmittel schließt. Eine dergleiche Neigung kann nun im Falle der Imbibition mit Gliedern einer homologen Reihe oder mit abgestuften Gemischen ungezwungen durch eine gesetzmäßige Änderung der Doppelbrechung $f_a \cdot A'$ der Imbibitionsflüssigkeiten mit ihrem Brechungsindex erklärt werden.

---

[1]) Die betreffenden Daten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden. Siehe auch D. VERMAAS, Diss. Utrecht 1941. [2]) A. FREY-WYSSLING, Kolloid-Z. 90 (1940) 33.

3. Die Doppelbrechung der orientierten Flüssigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Quellungsgrad.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß die neue Doppelbrechung eine Funktion des Quellungsgrades sein wird. In Abb. 1 ist für Toluol

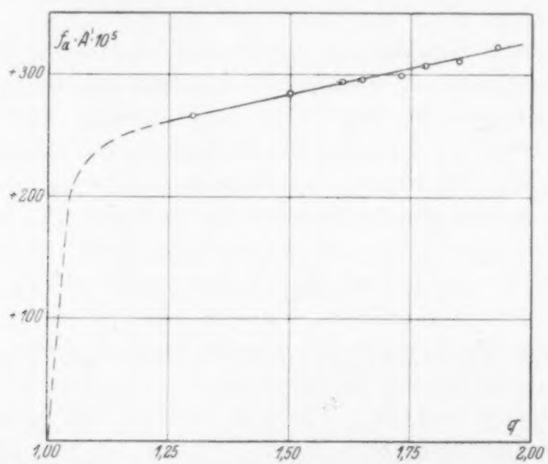


Abb. 1. Doppelbrechung $f_a \cdot A'$ in Toluol in Funktion des Quellungsgrades.

$f_a \cdot A'$ für einen Faden, der in 83·3 Volum-% Alkohol + 16·7 Volum-% Aceton um 125% gedehnt, sodann entspannt worden war, gegen q aufgetragen worden. Ein Teil wurde wieder getrocknet und an diesem wurde die Eigendoppelbrechung bestimmt: $f_e \cdot E = -226 \cdot 10^{-5}$. Der andere Teil wurde in der bekannten Weise mit Toluol imbibiert. Wir bestimmten die Gesamtdoppelbrechung $(n_a - n_0)$ und q und errechneten unter Vernachlässigung der bloß geringen Stäbchendoppelbrechung den Wert $f_a \cdot A'$.

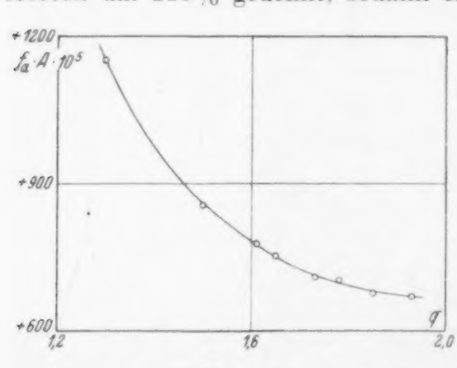


Abb. 2. $f_a \cdot A = \frac{q}{q-1} \cdot f_a \cdot A'$ in Funktion des Quellungsgrades (Imbibition mit Toluol).

Durch schrittweises Erwärmen des Fadenstückchens in Toluol auf eine jeweils höhere Temperatur gelingt es, den Quellungsgrad stufenweise herabzusetzen, ohne daß sich die Orientierung merklich

verändert. Jedesmal wurden nach Abkühlen auf Zimmertemperatur die Doppelbrechung und der Quellungsgrad bestimmt.

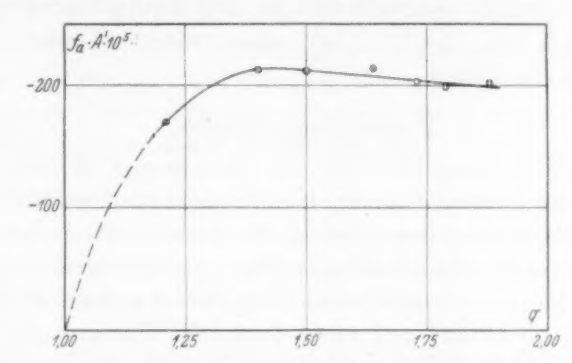


Abb. 3. Doppelbrechung $f_a \cdot A'$ in Tetrachloräthan in Funktion des Quellungsgrades.

Aus dem Experiment geht hervor, daß in Toluol als Imbibitionsflüssigkeit $f_a \cdot A'$ zwischen $q = 1{\cdot}30$ und $q = 1{\cdot}93$ sich fast linear mit q ändert. Die Abhängigkeit ist aber nicht stark. Unterhalb $q = 1{\cdot}3$ muß die Kurve irgendwo schnell abfallen, denn für $q = 1{\cdot}0$ muß $f_a \cdot A' = 0$ sein. Die langsame Zunahme oberhalb $q = 1{\cdot}3$ bedeutet, daß nicht alle im Gel anwesenden Toluolmoleküle zur Doppelbrechung beitragen. Deutlicher geht dies hervor, wenn wir $f_a \cdot A'$ umrechnen auf den Wert, den diese Größe haben würde in einem System aus 100% Toluol, in welchem aber die Orientierung der Moleküle durch dieselbe Orientierungsfunktion gegeben wird, wie sie im Nitrocellulosegel bei den verschiedenen Quellungsgraden vorhanden ist. Wir finden diesen Wert einfach durch Multiplikation jedes Wertes von $f_a \cdot A'$ aus Abb. 1 mit dem zugehörigen Wert von $q/(q-1)$. Wir nennen das Produkt $f_a \cdot A$. In Abb. 2 ist es gegen q aufgetragen worden. Der Beitrag zur Doppelbrechung pro Toluolmolekül steigt nun beinahe bis zum doppelten Wert an, wenn q von

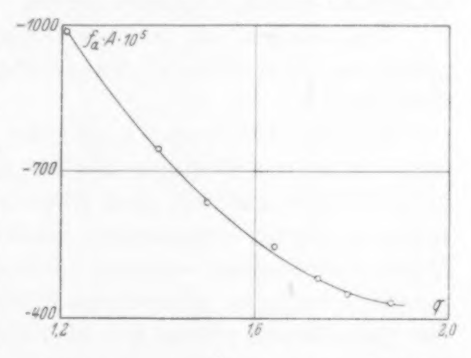


Abb. 4. $f_a \cdot A = \frac{q}{q-1} \cdot f_a \cdot A'$ in Funktion des Quellungsgrades (Imbibition mit Tetrachloräthan).

1·93 bis 1·30 sinkt. Für Tetrachloräthan als Imbibitionsflüssigkeit bestimmten wir gleichfalls $f_a \cdot A'$ und $f_a \cdot A$ in ihrer Abhängigkeit vom Quellungsgrad q (Abb. 3 und 4). Die Doppelbrechung ist hier negativ, die Kurve für $f_a \cdot A$ hat jedoch wieder dasselbe Aussehen wie diejenige für Toluol.

4. Schlußbemerkungen.

Alles deutet darauf hin, daß, wie schon gesagt, die neue Doppelbrechung ihren Ursprung in der Orientierung der Moleküle der Imbibitionsflüssigkeit unter dem Einfluß der Nitrocellulosekettenmoleküle findet. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß die benutzten Imbibitionsmittel in die kristallisierten Bereiche des Gels durchdringen können, weil sie an sich gar keine quellende Wirkung ausüben. Die Doppelbrechungserscheinungen haben also ihren Sitz in den inneren Kapillarräumen des Gels, man kann auch sagen: an der inneren Oberfläche desselben. Im heutigen Bilde dieser Gele[1]) bedeutet dies aber, daß die Orientierungserscheinungen der Flüssigkeitsmoleküle unter dem Einfluß der Nitrocelluloseketten sich vornehmlich in den amorphen Bereichen des Gels, welche ja den größten Teil dieser inneren Oberfläche bilden, abspielen werden.

Wir schlagen vor, die neue Doppelbrechungsart ihrem Ursprung gemäß mit dem Namen „Adsorptionsdoppelbrechung“ zu bezeichnen.

Aus den Abb. 2 und 4 geht die wichtige Tatsache hervor, daß schon bei relativ niedrigen Quellungsgraden lange nicht alle Flüssigkeitsmoleküle orientiert sind. Diese müssen sich also in Hohlräumen befinden, deren Abmessungen relativ groß sind in Vergleich zum Moleküldurchmesser, während offenbar nur die unmittelbar an der inneren Oberfläche gebundenen Flüssigkeitsmoleküle orientiert sind. Die Orientierung pflanzt sich also nicht weit in der Flüssigkeit fort. Bei sinkendem Quellungsgrad werden die Hohlräume kleiner und die Beiträge zur Doppelbrechung pro Molekül größer: der relative Anteil der unmittelbar an die Nitrocellulosemoleküle angelagerten Flüssigkeitsmoleküle nimmt zu. Es muß auf dieser Grundlage prinzipiell möglich sein, aus dem Wert von $f_a \cdot A$ bei sehr niedrigen Quellungsgraden Aufschluß hinsichtlich des Mengenverhältnisses amorph : kristallin im Gel zu erhalten. Allerdings müßte dann die Auswirkung der

[1]) Siehe für die heutigen Anschauungen über die Gelstruktur z. B. O. Kratky, Angew. Chem. **53** (1940) 153. Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 255.

gegenseitigen Beeinflussung auf die Polarisierbarkeiten der Moleküle bekannt sein, was leider nicht der Fall ist.

Es ist aber wohl möglich, aus der Veränderung der Adsorptionsdoppelbrechung mit dem Dehnungsgrad, in Zusammenhang mit derjenigen der Eigen- und Stäbchendoppelbrechung, wichtige Schlüsse hinsichtlich des Deformationsmechanismus der Gele zu ziehen. Hierüber wird in einer nächsten Arbeit berichtet werden.

Wir danken an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. R. KRUYT, Utrecht und Herrn Dr. Ir. P. H. HERMANS, Breda-Ginneken, für das ständig entgegengebrachte Interesse und die sehr wesentliche Unterstützung beim Zustandebringen dieser Arbeit.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium der Reichsuniversität.

Die Dehnung der amorphen Bereiche bei affiner Verzerrung eines micellaren Netzes[1]).

Von

B. Baule und **O. Kratky.**

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 42.)

In einer vorhergehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß der aus der Theorie der affinen Verzerrung folgende Orientierungsverlauf bei der Dehnung von isotropen Hydratcellulosefäden (HERMANS-Fäden) tatsächlich zutrifft. Nimmt man gleichzeitig an, daß aufeinanderfolgende Micellen netzartig miteinander verhängt sind, so folgt daraus, daß im Verlauf der Dehnung eine Streckung der die Micellen verbindenden Zwischenbereiche stattfindet. Die Größe dieser Streckung wird berechnet I. unter der Annahme eines inneren Spannungsausgleiches, in dem Sinne, daß alle Scharniere gleichmäßig gestreckt werden und II. unter der Annahme, daß auch in kleinsten Bereichen die Verzerrung streng affin erfolgt.

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe[2]) wurde untersucht, in welcher Weise sich bei der Deformation eines micellaren Systems die langgestreckten blättchenförmigen Micellen in die Dehnungsrichtung hineindrehen. Es konnte gezeigt werden, daß die Vorstellung einer affinen Verzerrung des Raumes, in welchen wir uns die Micellen eingebettet denken, zu einer Theorie führt, welche die röntgenographischen Versuchsergebnisse durchaus befriedigend wiedergibt. Eine solche affine Verzerrung bedingt aber, daß zwei hintereinander liegende Micellen sich bei der Dehnung nähern bzw. entfernen, je nachdem, ob sie einen großen oder kleinen Winkel mit der Dehnungsrichtung einschließen. Da im Verlaufe der Dehnung ein immer weitergehendes Hineindrehen in die Dehnungsrichtung erfolgt, wird schließlich im Mittel ein Voneinander-Abrücken der aufeinanderfolgenden Micellen zustande kommen.

Nun sollten aber im Sinne der Netztheorie aufeinanderfolgende Micellen durch gemeinsame Fadenmoleküle miteinander verhängt sein. Eine solche Vorstellung führt dann notwendig zur Konsequenz, daß die verbindenden amorphen Zwischenbereiche bei der Deformation

[1]) X. Mitt. der Reihe: Über den micellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge bei Faserstoffen. [2]) IX. Mitt.: B. BAULE, O. KRATKY und R. TREER, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 255.

gestaucht bzw. gestreckt werden. In Ergänzung der Ausführungen der vorhergehenden Mitteilungen wollen wir nun die Frage näher untersuchen, wie groß, in Abhängigkeit von der Deformation, diese Dehnungen bzw. Stauchungen sind. Zur Lösung der Aufgabe sind zwei Wege beschritten worden.

I. Berechnung für den Fall eines inneren Ausgleichs.

Zur besseren Veranschaulichung soll zunächst der Fall besprochen werden, daß das Objekt eine ebene Struktur — Ringfaserstruktur — besitzt, d. h. im Ausgangsobjekt alle Micellachsen in einer Ebene liegen.

Wir denken uns nun im ungedehnten Faden alle Micellen zu einer Kette von der Länge πr aneinander gefügt. Da alle Richtungen der Ebene gleich häufig vertreten sein sollen, so können wir durch die Wahl einer entsprechenden Aufeinanderfolge erreichen, daß die Kette die Form eines Halbkreises besitzt. Durch die Dehnung des Fadens auf einen Dehnungsgrad v entsteht eine gewisse Häufung der Micellen um die Dehnungsrichtung, die aus der Theorie der affinen Verzerrung berechenbar ist. Wir können nun durch Dehnung den Halbkreis so deformieren, daß seine Bogenelemente eine entsprechende Richtungsmannigfaltigkeit aufweisen. Wenn dabei die Verbindungen zwischen den Micellen als nur flexibel jedoch undehnbar angenommen werden, so muß der durch Deformation des Halbkreises entstandene Linienzug die gleiche Länge wie der Halbkreis besitzen. Über die Längenerstreckung in der Dehnungsrichtung können wir aber nicht mehr verfügen, denn wir mußten die Bogenelemente des ursprünglichen Halbkreises in ganz bestimmter Weise verdrehen, nämlich so, daß die aus der Theorie der affinen Verzerrung folgende vorausberechnete Richtungsverteilung vorliegt. Bezeichnen wir die so festgestellte relative Auseinanderzerrung des Linienzuges in der Dehnungsrichtung mit s, so beträgt seine Längenerstreckung $2\,rs$. Die Dehnung v soll aber den ursprünglichen Halbkreis von der Längenerstreckung $2\,r$ auf eine Längenerstreckung $2\,rv$ bringen. Wie die Rechnung zeigt, ist aber im allgemeinen:

$$2\,rv > 2\,rs \quad \text{bzw.} \quad v > s,$$

d. h. wenn wir einen Dehnungsgrad v realisieren und gleichzeitig die von der Theorie der affinen Verzerrung verlangte Richtungsverteilung erfüllen, so genügt es nicht, den mit flexiblen aber undehnbaren

Scharnieren verbunden gedachten Micellen ihre entsprechende neue Richtung zu geben. Wir müssen zusätzlich noch eine Dehnung vornehmen, d. h. die starr gedachten Micellen voneinander entfernen. Der Betrag, um welchen wir also die Kette auseinanderzerren müssen, ist durch $\sigma = v/s$ gegeben. Der Wert dieses Quotienten ist jedenfalls ein Maß für die mittlere Zerrung der die Micellen verbindenden Scharniere. Um wieviel dabei die Scharniere wirklich gestreckt werden, läßt sich aber nicht ohne weiteres sagen, denn man kennt nicht das Längenverhältnis von Kettenglied und Scharnier. Wir können das Ergebnis am besten so formulieren, daß jedes Kettenglied einschließlich eines Scharniers im Mittel um den Faktor σ verlängert wird.

Tatsächlich interessiert uns nicht der zweidimensionale Fall. Die in den vorhergehenden Arbeiten untersuchten Fäden enthielten im Ausgangszustand vielmehr eine Mannigfaltigkeit aller Micellrichtungen des Raumes. Für diesen dreidimensionalen Fall wurde im Anhang im einzelnen die Rechnung durchgeführt. Sie ergab die folgende Tabelle 1, welche die mittlere Verlängerung des einzelnen Kettengliedes bei verschiedenen Dehnungsgraden wiedergibt:

Tabelle 1.

v	s	$\sigma = v/s$
1	1	1
1·5	1·3	1·15
2	1·5	1·33
2·5	1·6	1·56
3	1·7	1·76
⋮	⋮	⋮
∞	2	∞

Bei einer Dehnung eines Präparates auf seine doppelte Länge ($v = 2$) würde zur Erzielung der aus dem Mechanismus der affinen Verzerrung vorgeschriebenen Lagenmannigfaltigkeit eine Streckung der Kette in der Dehnungsrichtung um 50% ($s = 1·5$) erforderlich sein. Die fehlenden 33% von 1·5 auf 2 müssen in einer Auseinanderzerrung der Scharniere, in denen die Kristallite zusammenhängen, gesucht werden, derart, daß die ganze Kette um ein Drittel länger wird. Bei einer Dehnung des Präparates auf die dreifache Länge ($v = 3$, $s = 1·7$) müßte eine durchschnittliche Auseinanderzerrung der Kette auf die 1·76fache Länge, d. h. um 76% angenommen werden.

II. Berechnung für den Fall streng affiner Verzerrung, auch in kleinsten Bereichen.

Die Vorgänge bei der affinen Verzerrung kann man sich auch so klar machen, daß man jeder Micelle derart ein Parallelepiped umschreibt, daß die Längsachse der Micelle die Diagonale bildet. Bei einer nun erfolgenden volumtreuen Deformation v geht das Parallelepiped in ein um den Faktor v längeres und um $\sqrt{v}$ schmäleres über. Die Micelle macht die Deformation insofern mit, als ihre Längsrichtung stets mit der Diagonale in Deckung bleibt.

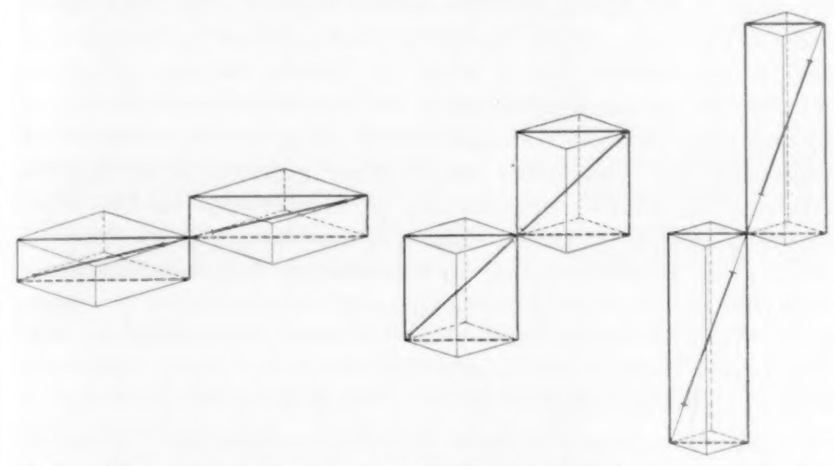


Abb. 1. Änderung von Richtung und Mittelpunktsabstand zweier aufeinanderfolgender Micellen bei affiner Verzerrung.

Betrachten wir jetzt zwei aufeinanderfolgende Micellen, welchen wir je ein Parallelepiped umschrieben haben (Abb. 1). Bei einer nun erfolgenden Deformation ändert sich ihr Mittelpunktsabstand im allgemeinen, und zwar findet, solange die Winkel mit der Dehnungsrichtung groß sind, eine Verkürzung statt, wenn sie kleiner werden, dagegen eine Vergrößerung. Da aufeinanderfolgende Micellen gemäß der Vorstellung von der Netzstruktur zusammenhängen, so ist mit einer solchen Verkürzung bzw. Verlängerung eine Stauchung bzw. Streckung des die Verbindung herstellenden Zwischenbereiches bedingt. Wir können nun für jeden Dehnungsvorgang über alle Streckungen und Stauchungen mitteln und erhalten auch auf diesem Wege eine mittlere Streckung der Zwischenbereiche (Tabelle 2). Im Anhang ist die Rechnung im einzelnen durchgeführt. Wie der Vergleich von

Tabelle 2.

v	σ
1	1
1·5	1·07
2	1·23
3	1·55
⋮	⋮
∞	∞

Tabelle 1 und 2 zeigt, liegen die Werte jetzt etwas niedriger als bei der unter I durchgeführten Berechnungsweise. Es liegt dies daran, daß die Verlängerung eines einzelnen Kettengliedes um so mehr für die Gesamtverlängerung der Kette ins Gewicht fällt, je kleiner ihr Winkel mit der Dehnungsrichtung ist. (In diese Länge geht ja der Cosinus jedes einzelnen Kettengliedes ein.) Nun wird bei einer affinen Verzerrung ein Kettenglied um so mehr gedehnt, je kleiner sein Winkel α mit der Dehnungsrichtung ist. Man erkennt an Abb. 1 anschaulich, daß bei großem α sogar eine Stauchung eintritt, bei mittlerem keine Längenänderung und schließlich bei abnehmendem α wachsend eine Streckung, die im Grenzfall von $\alpha = 0$ dem Dehnungsgrad entspricht. Der mittlere Wert der Streckung, welcher zu einer bestimmten Gesamtverlängerung erforderlich ist, ergibt sich daher kleiner, als wenn alle Kettenglieder gleichmäßig gestreckt werden.

Dieser Sachverhalt bedeutet physikalisch ausgedrückt: Wenn wir annehmen, daß die affine Verzerrung auch in kleinsten Bereichen streng realisiert ist, dann wird das arithmetische Mittel der Streckung in Abhängigkeit von der Dehnung durch Tabelle 2 gegeben. Erfolgt jedoch ein innerer Ausgleich, derart, daß bei einer bestimmten Dehnung alle Kettenglieder die gleiche Streckung erfahren, dann sind die Zahlen von Tabelle 1 maßgeblich.

Durch diese Ergebnisse erhalten die Erörterungen der vorhergehenden Mitteilung[1]) über die Grenzen der Dehnbarkeit bei trockenen und bei hochgequollenen Fäden eine streng quantitative Unterlage.

Anhang.

Bei der Zusammenfassung der Micellen (= Kristallite) zu Ketten in dem im allgemeinen Teil besprochenen Sinn wollen wir jeder Kette soviel Glieder zuschreiben, wie wir Richtungspunkte auf einer Halb-

[1]) B. Baule, O. Kratky und R. Treer, loc. cit., S. 280 bis 282.

kugel markieren, sagen wir $2\pi n$. Die Richtungsverteilung dieser aneinandergereihten Kristallite entspreche der Richtungsverteilung, wie wir sie unter der Voraussetzung einer affinen Deformation des umgebenden Mediums gefunden haben, und zwar derart, daß jedem Richtungspunkt auf der Einheitshalbkugel ein entsprechend gerichtetes Kettenglied entspricht, wodurch zugleich eine Rückläufigkeit der Kette ausgeschlossen wird.

Die Erstreckung der Kristallitkette in einer ausgezeichneten Richtung, z. B. der Dehnungsrichtung, ist gleich der Summe der Projektionen der einzelnen Glieder in diese Richtung. Da sich bei einer Dehnung die Richtungsverteilung verändert, so verändert sich damit auch die Erstreckung der Kette in der Dehnungsrichtung.

Die Dehnungsrichtung werde mit z bezeichnet, dann gibt es vor der Dehnung in jeder Halbkugelzone der Richtungskugel von der Höhe dz genau $2\pi N dz$ Richtungs-Repräsentationspunkte, weil $2\pi R dz$ der Flächeninhalt einer Kugelzone von der Höhe dz ist. Nimmt man nun eine affine Deformation vor, derart, daß jede Länge im dehnbaren Medium in der z-Richtung ver-v-facht und jede Länge senkrecht dazu, also in der x- und y-Richtung ver-u-facht wird ($u = 1/\sqrt{v}$ bedeutet volumtreue Verzerrung), daß also zwischen einem dehnbaren Vektor $\mathfrak{x}$ vor der Dehnung (vom Nullpunkt zum Punkt (x, y, z) der Einheitskugel) und dem Vektor $\bar{\mathfrak{x}}$, in den er bei der Dehnung übergeführt wird, die Beziehung besteht:

$$\bar{\mathfrak{x}} = \begin{cases} ux \\ uy \\ vz \end{cases}, \tag{1}$$

so bekommen wir die Richtung dieses letzteren Vektors, festgelegt durch einen Punkt $\mathfrak{x}^*$ auf der Einheitskugel, indem wir durch seinen absoluten Betrag, d. h. durch

$$|\bar{\mathfrak{x}}| = \sqrt{u^2(x^2+y^2)+v^2z^2} = u\sqrt{1+\left[\left(\frac{v}{u}\right)^2-1\right]z^2} \tag{2}$$

dividieren. Es wird somit

$$\mathfrak{x}^* = \frac{1}{u\sqrt{1+\left[\left(\frac{v}{u}\right)^2-1\right]z^2}} \begin{cases} ux \\ uy \\ vz \end{cases} = \frac{1}{\sqrt{1+\left[\left(\frac{v}{u}\right)^2+1\right]z^2}} \begin{cases} x \\ y \\ v/u \end{cases}. \tag{3}$$

Wie schon erwähnt, bedeutet $u = 1/\sqrt{v}$ volumtreue Dehnung. $u > 1/\sqrt{v}$ bedeutet Entquellung (des der Dehnung unterworfenen Fadens) im Verlauf der Dehnung, während $u > 1/\sqrt{v}$ Wasseraufnahme im Verlauf der Dehnung bedeutet.

Da bei der angenommenen Deformation (u, u, v) das Volumen 1 des Einheitswürfels in $u^2 \cdot v$ übergeführt wird, so ändert sich bei dieser Deformation der Quellungsgrad von 1 auf $u^2 \cdot v$, so daß $u^2 v : 1$ = Endvolumen dividiert durch Anfangsvolumen = Quellungsgrad nach der Dehnung dividiert durch Quellungsgrad vor der Dehnung $= Q_2 : Q_1$ ist. Wenn man letzteres Verhältnis kennt, so kann man das zum v gehörige u daraus ausrechnen:

$$u = \sqrt{\frac{Q_2}{v Q_1}}. \tag{4}$$

Es gilt somit für solche Fälle in der obigen Formel

$$v/u = v^{3/2} \sqrt{Q_1/Q_2}, \tag{5}$$

im Gegensatz von $v/u = v^{3/2}$ bei volumtreuer Dehnung.

Nunmehr zurück zu unserer eingangs gestellten Frage!

In jeder Zone von der Höhe dz der Halbkugel liegen vor der Dehnung $2\pi n dz$ Richtungspunkte. Da durch die Dehnung ein Punkt in der Höhe z über der Äquatorebene in einen Punkt in der Höhe

$$z^* = \frac{\frac{v}{u} z}{\sqrt{1 + \left[\left(\frac{v}{u}\right)^2 - 1\right] z^2}} \tag{6}$$

übergeführt wird, so liegen nach der Dehnung alle Punkte, die vor der Dehnung in einer Höhe zwischen z und $z + dz$ lagen, in einer Zone zwischen z^* und $z^* + dz^*$. Die Fläche dieser letzteren Zone ist $2\pi dz^*$, so daß die Flächendichte an Richtungspunkten in dieser Zone gleich

$$\frac{2\pi n\, dz}{2\pi\, dz^*} = n \frac{dz}{dz^*}$$

durch die Dehnung wird.

Nach (6) ist

$$z^{*2} \left\{1 + \left[\left(\frac{v}{u}\right)^2 - 1\right] z^2\right\} = \left(\frac{v}{u}\right)^2 z^2.$$

Daraus folgt

$$z = \frac{\frac{u}{v} z^*}{\sqrt{1 + \left[\left(\frac{u}{v}\right)^2 - 1\right] z^{*2}}} \tag{7}$$

und

$$\frac{dz}{dz^*} = \frac{u/v}{\left\{1 + \left[\left(\frac{u}{v}\right)^2 - 1\right] z^{*2}\right\}^{3/2}}. \tag{8}$$

Nach einer Dehnung in der z-Richtung auf das v-fache, verbunden mit einer Änderung der zur z-Richtung senkrechten Ab-

stände auf das u-fache, ist somit die Anzahl der in der Zone zwischen z und $z+dz$ der Einheitskugel gelegenen Richtungspunkte

$$N(z)\,dz = \frac{2\pi n \frac{u}{v}\,dz}{\left\{1+\left[\left(\frac{u}{v}\right)^2-1\right]z^2\right\}^{3/2}}.$$

Das ist auch die Anzahl der Kristallit-Kettenglieder, die eine in diese Zone fallende Richtung haben. Setzen wir die Länge eines einzelnen Kristallites der Kette gleich Eins, so ist seine Projektion in die Dehnungsrichtung gleich z, wenn sein Richtungsvektor die Einheitskugel in der Höhe z trifft. Summierung der z über alle Richtungen der Halbkugel liefert die Erstreckung der Kette in der Dehnungsrichtung bei der Dehnung v und Querdehnung u, d. h.

$$2\pi n \frac{u}{v}\int_0^1 \frac{z\,dz}{\left\{1+\left[\left(\frac{u}{v}\right)^2-1\right]z^2\right\}^{3/2}}.$$

Vor Beginn der Dehnung ist $v=u=1$. Für diesen Fall bekommt man

$$2\pi n \int_0^1 z\,dz = \pi n.$$

πn ist also die Erstreckung der aus $2\pi n$ Gliedern, jedes von der Länge Eins, bestehenden Kristallitkette vor der Dehnung in der Dehnungsrichtung und natürlich auch in jeder anderen Richtung. D. h. die Projektion einer Kette, deren Glieder über alle Richtungen gleichmäßig verteilt sind, ist in jeder Richtung gleich der halben Länge der Kette. Die relative Streckung, hervorgerufen durch die Dehnung, ist demnach:

$$\begin{aligned} s &= 2\frac{u}{v}\int_0^1 \frac{z\,dz}{\left\{1+\left[\left(\frac{u}{v}\right)^2-1\right]z^2\right\}^{3/2}} \\ &= -\frac{2u\left[1-\frac{v}{u}\right]}{v\left[1-\left(\frac{u}{v}\right)^2\right]} \\ &= \frac{2}{1+\frac{u}{v}}. \end{aligned} \tag{9}$$

Das ist also die Streckung, die eine in sich undehnbare Kristallitkette in Richtung der Dehnung einzig und allein auf Grund der Lagenänderung ihrer Glieder erfährt.

Darin ist v die Dehnung des Präparates und u die mit der Dehnung verbundene Querdehnung (Kontraktion). Bei volumtreuer Dehnung, $u = 1/\sqrt{v}$, ergibt sich daraus

$$s = \frac{2v^{3/2}}{v^{3/2}+1}. \tag{10}$$

Falls die Dehnung mit einer Aufquellung oder Entquellung des Präparates verbunden ist, ist $v^{3/2}$ in der obigen Formel für die Streckung durch $v^{3/2}\sqrt{Q_1/Q_2}$ zu ersetzen, es ist dann also in diesem Falle

$$s = \frac{2v^{3/2}\sqrt{Q_1/Q_2}}{1+v^{3/2}\sqrt{Q_1/Q_2}}.$$

Aus Tabelle 1 ersehen wir, um wieviel sich die Erstreckung einer Kette in der Dehnungsrichtung ändert, wenn das Präparat auf das v-fache volumtreu gedehnt wird. Der Unterschied zwischen s und v muß durch die Auseinanderzerrung der Kette in sich erklärt werden. Diese Auseinanderzerrung ist auf verschiedene Weise möglich. Es könnte jedes Glied der Kette und damit die ganze Kette auf das v/s-fache gedehnt werden, ohne daß an der Richtung der einzelnen Glieder etwas geändert wird. Das würde heißen, daß einem Auseinanderziehen der Kettenglieder in tangentieller Richtung (der Kette) weniger Widerstand entgegengesetzt wird als einer Lagenänderung der Tangenten der Kette. Die *Richtungsverteilung* der Kettenglieder *würde* also auch nach erfolgter Streckung *genau der affinen Verzerrung entsprechen*. Eine solche Kette wäre in sich ausgeglichen.

Eine zweite Möglichkeit wäre die: Jedes Kettenglied erfährt die Lagenänderung, die bei der affinen Verzerrung des Präparates seiner Richtung entspricht. Dann würden z. B. die Glieder, die in der Dehnungsrichtung liegen, eine Zerrung auf das v-fache, die Glieder aber, die quer dazu liegen, eine Verkürzung auf $1/\sqrt{v}$ erfahren. Man bekommt auf diese Weise eine in sich *inhomogene Kette*, deren Gesamtlänge, wie wir sehen werden, kleiner ist als die auf die frühere Art gewonnene. Ein nachträglicher Dichteausgleich innerhalb der Kette wäre natürlich auch hier möglich, aber nur in der Weise, daß mehr querliegende Kettenglieder zu mehr längs liegenden Kettengliedern werden; d. h. es würde die durch die Dehnung hervorgerufene Orientierung der Kettenglieder durch den Spannungsausgleich innerhalb der Kette eine Steigerung erfahren.

Untersuchen wir nunmehr, welche Längenänderung der Kettenzug durch die affine Verzerrung erfährt!

Bezeichnen wir mit $\mathfrak{x} = \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$ wieder einen Vektor, der vom Nullpunkt zu einem Punkt der Einheitskugel führt, also einen Vektor von der Länge Eins, so wird dieser Vektor bei der affinen Deformation übergeführt in den Vektor $\bar{\mathfrak{x}} = \begin{cases} ux \\ uy \\ vz \end{cases}$, d. h. in einen Vektor von der Länge

$$|\bar{\mathfrak{x}}| = \sqrt{u^2(x^2+y^2)+v^2z^2} = u\sqrt{1+\left[\left(\frac{v}{u}\right)^2-1\right]z^2}\,.$$

Dies ist, da wir von einem Vektor der Länge Eins ausgegangen sind, zugleich die relative Längenänderung. Diese ist natürlich abhängig von der Ausgangslage, die ihrerseits durch z gekennzeichnet ist. Da bei Gleichverteilung über alle Richtungen in jeder Zone von der Höhe dz der Richtungskugel zwischen $z=0$ und $z=1$ gleichviele Lagen der Kettenglieder angenommen werden müssen, so ist die durchschnittliche Längenstreckung des Gliedes und damit der ganzen Kette

$$\sigma = \int_0^1 u\sqrt{1+\left[\left(\frac{v}{u}\right)^2-1\right]z^2}\,dz\,.$$

Die Ausrechnung dieses Integrals liefert

$$\sigma = \frac{l}{l_0} = \frac{u}{2}\left\{\frac{\operatorname{Arsin}\sqrt{\left(\frac{v}{u}\right)^2-1}}{\sqrt{\left(\frac{v}{u}\right)^2-1}} + \frac{v}{u}\right\}.$$

Für volumtreue Dehnung wird $u = 1/\sqrt{v}$ und damit

$$\sigma = \frac{1}{2\sqrt{v}}\left\{\frac{\operatorname{Arsin}\sqrt{v^3-1}}{\sqrt{v^3-1}} + v^{3/2}\right\}.$$

Die Kettenlänge wird auf das σ-fache auseinandergezerrt. Wie die Tabelle 2 lehrt, wird hiernach bei einer Dehnung des Präparates auf die doppelte Länge die Kette selbst nur um 23% auseinandergereckt, bei einer Dehnung auf die dreifache Länge aber nur 55%. Wie nicht anders zu erwarten, liegen diese Zahlen nicht unbeträchtlich unter den σ-Werten der Tabelle 1, die wir unter der Voraussetzung einer gleichmäßigen Streckung aller Kettenglieder erhielten.

Eine Variante dieser Rechnung ist in der Weise möglich, daß man für die durchschnittliche Längenzerrung die quadratisch gemittelte Längenzerrung nimmt. Es ist diese Art der Mittelung zwar

weniger genau, aber als bequeme Überschlagsrechnung meist ausreichend. Man findet so

$$\sigma^2 = \overline{x^2} = u^2 \int_0^1 \left\{ 1 + \left[\left(\frac{v}{u} \right)^2 - 1 \right] z^2 \right\} dz = \frac{u^2}{2} \left\{ 2 + \left(\frac{v}{u} \right)^2 \right\}.$$

Man erhält dann

$$\sigma = \sqrt{\frac{2u^2 + v^2}{3}}$$

und im Falle $u = 1/\sqrt{v}$ wird

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 + v^3}{3v}}.$$

Das Ergebnis ist ähnlich dem früheren. Da indes die Ermittlung der durchschnittlichen Längenzerrung physikalisch richtiger scheint, soll dem in Tabelle 2 niedergelegten Ergebnis der Vorzug gegenüber Tabelle 3 eingeräumt werden.

Tabelle 3.

v	σ
1	1
1·5	1·09
2	1·29
3	1·8
⋮	⋮
∞	∞

Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen sagen wir für sein Interesse und die Ermöglichung dieser Untersuchung unseren ergebensten Dank!

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 136: Stickstoffkörper XXIV: Alkylnitrate.

Von

Hildegard Wittek.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 3. 42.)

Es werden für einige Alkylnitrate $R \cdot O \cdot NO_2$ (mit $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7 n und i, C_4H_9 n und i) die RAMAN-Spektren mit großer Dispersion aufgenommen und die Polarisationsverhältnisse bestimmt. Aus den Eigenschaften der Spektren wird geschlossen, daß sowohl die Gruppe $C \cdot NO_2$ in den Nitroalkylen als die Gruppe $O \cdot NO_2$ in den Alkylnitraten eben gebaut ist. Die Bindungen der NO_2-Gruppe sind ausgeglichen und ununterscheidbar; ihre elastische Festigkeit ist in den Nitrokörpern und Nitraten nur wenig verschieden, wogegen der Valenzwinkel der NO_2-Gruppe in den Nitraten um 10° bis 15° größer ist. Diese Schlüsse stehen zum Teil in Widerspruch mit den Aussagen, die kürzlich ROGOWSKI aus Elektronenbeugungsmessungen an dampfförmigem Nitromethan und Methylnitrat abgeleitet hat.

In Fortsetzung der Untersuchungen[1]) über Stoffe mit NO_2-Gruppe wurden die RAMAN-Spektren der niederen Alkylnitrate mit großer Dispersion aufgenommen und die Polarisationsverhältnisse bestimmt. Diese Messungen waren schon weit vorgeschritten, als mir eine Veröffentlichung von LECOMTE-MATHIEU[2]) zu Gesicht kam, in der ähnliche Beobachtungen an Methylnitrat mitgeteilt und an höheren Homologen angekündigt werden. Doch wird es bei der Wichtigkeit, die der Analyse einfacher organischer Stoffe und damit der experimentellen Sicherung aller ihrer Grundlagen zukommt, nicht überflüssig sein, wenn insbesondere die heiklen Polarisationsmessungen von verschiedenen Beobachtern durchgeführt werden; überdies liegen Aufnahmen mit großer Dispersion meines Wissens noch nicht vor.

Experimentelles.

1. Methylnitrat $H_3C \cdot O \cdot NO_2$. Herstellung nach BEILSTEIN aus Methylalkohol, Salpetersäure und salpetersaurem Harnstoff; der noch viel Alkohol enthaltende Ester wurde mit $CaCl_2$ geschüttelt, die Esterschicht im Scheidetrichter abgetrennt und mit $CaCl_2$ getrocknet. Dreimalige Destillation. Kp.$_{760}$ 64·4° bis 65° (Lit. 65°); $n_{D,17°} = 1·3760$.

[1]) H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) **51** (1942) 103 und 187. [2]) J. LECOMTE und J. P. MATHIEU, C. R. Acad. Sci. Paris **213** (1941) 721.

Aufnahmen mit großer Dispersion: *A* 120, m. F., $t = 48$; *A* 121, o. F., $t = 48$; *Ugd* s., *Sp* st.; $n = 54$. Das Messungsergebnis ist in Tabelle 1 den Beobachtungen von Dadieu-Jele-Kohlrausch[1]) (D.J.K.), Médard[2]) (Méd.), Lecomte-Mathieu[3]) (L.M.), welch letztere auch das ultrarote Absorptionsspektrum (drittletzte Spalte) und die Depolarisationsfaktoren ϱ (vorletzte Spalte) bestimmten, gegenübergestellt. Auf die wenig vollständigen Angaben von Thatte-Ganesan[4]) wird hier und später nicht weiter eingegangen. Die Einzelheiten über die hier angestellten ϱ-Bestimmungen sind aus Tabelle 2 zu entnehmen. Die Übereinstimmung mit dem Befund von L.M. (vgl. die letzten Spalten in Tabelle 1) ist hinreichend; nur bei der schwachen Linie Nr. 8 besteht ein ernsthafterer Widerspruch. Auch die gemessenen Frequenzwerte passen gut genug zusammen, um das ganze Spektrum, abgesehen von den schwachen Linien Nr. 4 und 9, als hinreichend gesichert bezeichnen zu können.

Tabelle 1. Methylnitrat.

Nr.	D.K.J.		Méd.		L.M.		W.		L.M.	L.M.	W.
	ω	I	ω	I	ω	I	ω	I	ur.	ϱ	ϱ
1	353	(3)	356	(m)	355	(m)	351	(1/2) (*e*)	○	0·45	0·52
2	580	(10)	582	(st)	582	(st)	578	(7 b) (*k, i, g, f,* ± *e*)	577 (st)	0·54	0·37
3	663	(4)	669	(m)	668	(mst)	664	(3) (*k,* ± *e*)	660 (st)	0·83	0·88
4	708	(1/4)	712	(ss)	—	—	—		753 (m)	—	—
5	860	(8)	864	(st)	865	(st)	860	(10) (*k, i, g, f,* ± *e*)	858 (st)	0·26	0·12
6	994	(2)	996	(s)	996	(m)	993	(1/2 b) (*k, e*)	984 (st)	0·68	0·50
7	—	—	1160	(s)	1161	(s)	1152	(0) (*k, e*)	—	*dp*	—
8	1170	(1)	1179	(s)	1184	(s)	1175	(1/2) (*k, e*)	1190 (s)	*dp*	0·60
9	—	—	—	—	1203	(s)	—		—	*p*	—
10	1276	(8)	1290	(sst)	1291	(st)	1283	(10) (*k, i, f, e*)	1281 (st)	0·35	0·16
11	—	—	—	—	1397	(ss)	1402	(00?) (*e*)	○	*p*?	—
12	—	—	—	—	—	—	1425	(2 d) (*k, e*)	○	—	
13	1430	(4 b)	1437	(m)	1443	(mst)	1435	(3 d) (*k, e*)	○	0·84	0·85
14	—	—	1460	(m)	1460	(m)	1456	(2 d) (*k, e*)	○	*dp*	
15	[1517	(0)]	1527	(ss)	1528	(s)	1522	(1/2) (*k, e*)	○	*p*	*p*
16	1630	(3 b)	1644	(mst)	1644	(mst)	1634	(3 ssb) (*k, e*)	○	0·82	0·82
17	—	—	2839	(s)	2827	(s)	2833	(2) (*q, o, k, i, e*)	○	*p*	—
18	2900	(0)	2910	(m)	—	—	2900	(0) (*k, e*)	○	—	*p*?
19	2965	(4 b)	2968	(st)	2968	(st)	2962	(10 b) (*q, p, o, k, i, e*)	○	*p*	*p*
20	[3049	(3)]	3047	(m)	3050	(s)	3041	(1 sb) (*q, p, o, k*)	○	*dp*	—

○ von der Messung nicht erfaßter Bereich.

[1]) A. Dadieu, F. Jele und K. W. F. Kohlrausch, Mh. Chem. **58** (1931) 428.
[2]) L. Médard, C. R. Acad. Sci. Paris **199** (1934) 421. J. Chim. physique **32** (1934) 63.
[3]) J. Lecomte und J. P. Mathieu, C. R. Acad. Sci. Paris **213** (1941) 721.
[4]) V. N. Thatte und A. S. Ganesan, Philos. Mag. **12** (1931) 823; **14** (1932) 1070.

Tabelle 2. Methylnitrat, Polarisationsmessungen.

Nr.				Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 612, $t = 60$		Pl. 613, $t = 48$	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
1	351	$^3/_2$ b	0	0·52	14	0·47	13	0·56	14
2	578	10	5	0·37	60	0·38	56	0·35	64
3	664	$4^1/_2$	4	0·88	22	0·81	20	0·94	24
5	860	11	4	0·12	48	0·10	49	0·13	48
6	993	4 b	2 b	0·50	9	0·44	8	0·57	9
8	1175	$2^1/_2$	$^1/_2$	0·60	6	0·64	6	0·58	6
10	1283	12	5	0·16	51*	0·16	51*	0·16	51
12—14	1435	$5^1/_2$ ssb	5 ssb	0·85	16	0·85	16	(0·68)	(17)
15	1522	2	—	*p*	—	*p*	—	*p*	—
16	1634	5 ssb	$4^1/_2$ ssb	0·82	12	0·83	12	0·81	12
18	2900	00	—	*p*?	—	—	—	—	—
19	2962	8	0	*p*	30	*p*	29	*p*	31

2. Äthylnitrat $H_5C_2 \cdot O \cdot NO_2$. Das Kahlbaumsche Präparat wurde zweimal bei herrschendem Druck destilliert. Kp.$_{760}$ 87° bis 87·8° (Lit. 88°); $n_{D, 16°} = 1·3886$. Aufnahmen mit großer Dispersion: *A* 59, m. F., $t = 36$; *A* 60, o. F., $t = 24$. *Ugd* s., *Sp* mst.; $n = 75$. Polarisationsmessungen in Tabelle 3.

Tabelle 3. Äthylnitrat, Polarisationsmessungen.

			Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 557, $t = 48$		Pl. 618, $t = 60$	
$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
382	4	1	0·28	35	0·26	34	0·30	36
408	0	00	—	—	—	—	—	—
566 + 576	4	$2^1/_2$	0·44	45	0·45	46	0·44	44
650	1	0	(0·78)	9	0·75	11	0·83	7
704	1	0	(0·91)	9	0·65	11	1·17	7
858	6	1	0·14	45*	0·16	45*	0·13	45*
903	1	0	*p*	—	—	—	—	—
1012	1	0	*p*	—	—	—	—	—
1092	2	0	*p*	8	—	—	*p*	8
1118	$2^1/_2$	—	0·25	11	0·25	13	*p*	9
1278	7	$2^1/_2$	0·20	42	0·19	42	0·20	42
1365	2	$^1/_2$	0·39	10	0·44	10	0·34	10
1446 + 1460	$2^1/_2$	$2^1/_2$	0·84	20	0·88	19	0·80	20
1624	$2^1/_2$	$2^1/_2$	0·68	13	0·67	13	0·70	15
2935 + 2943	2 b	—	*p*	33	—	—	*p*	33
2978 + 2993	3 b	1	0·62	42	—	—	0·62	42

$\Delta\nu = 232$ (00) (*e*); 348 ($^1/_2$) (*e*); 382 (10) (*k, g, f,* $\pm e$); 408 ($^1/_2$) (*k, e*); 566 (11) + 576 (8) (*k, i, g, f,* $\pm e$); 650 (1) (*k, e*); 704 (2) (*k, e*); 803 (0?) (*k, e*); 858 (11 sb) (*k, i, g, f, e*); 903 (1 d) (*k, e*); 952 (0) (*k, e*);

1012 (0) (k, e); 1092 (4) (k, e); 1118 (3) (k, e); 1278 (13) (k, g, f, e); 1290 (00) (k, e); 1365 (2) (k, i, e); 1446 (4) (k, f, e); 1460 (3) (k, f, e); 1470 (00?) (e); 1624 (3sb) (g, f, e); 2882 (2b) (p, k, e); 2902 (1) (k); 2912 (1) (k); 2935 (12) (q, k); 2943 (12) (q, k, i, e); 2977 (10) (q, p, k, e); 2993 (10) (q, p, k).

3. *n*-Propylnitrat $H_7C_3 \cdot O \cdot NO_2$. Darstellung analog Nr. 1; die durch nitrose Dämpfe verunreinigte Substanz wurde mehrmals über Harnstoffnitrat bei vermindertem Druck destilliert. $Kp._{85}$ 45° bis 46°; $Kp._{760}$ 106° bis 108° (Lit. 110·5°). $n_{D, 16°} = 1·3985$. Aufnahmen mit großer Dispersion: *A* 129, m. F., $t = 48$; *A* 131, m. F., $t = 66$; *A* 130, o. F., $t = 36$. *Ugd* m., *Sp* st.; $n = 89$. Polarisationsmessungen in Tabelle 4.

Tabelle 4. *n*-Propylnitrat.

			Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 627, $t = 41^1/_2$		Pl. 628, $t = 54$	
$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
308	$^3/_2$	00	*p*	6	*p*	6	*p*	6
348	$5^1/_2$	$^1/_2$	0·33	17	0·32	15	0·33	18
402	1	0	*p*	—	—	—	—	—
447	2	$^1/_3$	*p*	7	*p*	6	*p*	8
567	5	1	0·46	19*	0·49	19*	0·43	19*
606	2	$^1/_2$	0·64	11	0·62	10	0·69	10
660	$^3/_4$	$^3/_4$	*dp?*	—	—	—	—	—
697	2	$^3/_4$	0·72	9	0·74	8	0·69	10
857 + 866	10	$2^1/_2$	0·20	35	0·19	34	0·20	35
887	8	$2^1/_2$						
1032 + 1047	4	2	(0·61)	(11)	(0·79)	(10)	(0·44)	(12)
1275	12	4	0·27	37	0·28	34	0·25	40
1309	2	1						
1388	$2^1/_2$	$1^1/_2$	0·55	7	0·58	6	0·51	7
1439 + 1460	6b	$5^1/_2$b	0·82	21	0·81	20	0·82	22
1519	$^1/_2$	0	*p?*	—	—	—	—	—
1628	4b	$3^1/_2$b	0·80	13	0·79	13	0·80	13
2884	$3^1/_2$	1	*p*	—	—	—	—	—
2940	6	$^1/_2$	*p*	—	—	—	—	—
2963 + 2979	$3^1/_2$	$^1/_2$	*p*	—	—	—	—	—

$\Delta\nu = 269$ (0) (e); 308 (3) ($i, f, \pm e$); 348 (7) ($k, i, \pm e$); 402 (1) (e); 447 (4) (k, e); 567 (7) ($k, \pm e$); 576 (1?) (e); 606 (4d) (k, e); 660 (1) (k, e); 697 (3b) (k, e); 759 (1?) (e); 857 (8) (k, f, e); 866 (6) (k, e); 887 (5) (k, e); 918 (1) (k, e); 950 (0?) (k, e); 982 ($^1/_2$b) (k, e); 1032 (3) (k, e); 1047 (2) (k, e); 1118 (0) (k, e); 1132 (0) (k, e); 1243 (1d) (k, e); 1275 (12) (k, i, f, e); 1309 (2) (k, e); 1350 ($^1/_2$) (k, e); 1375 ($^1/_2$) (k, e); 1388 (1) (k, e); 1439 (4b) (k, e); 1460 (4b) (k, e); 1519 ($^1/_2$) (k, e); 1628 (4ssb)

(*k, f, e*); 2863 (1) (*k*); 2884 (10) (*p, k, i, e*); 2899 (2) (*k*); 2916 (2) (*k*); 2940 (15b) (*q, o, k, i, e*); 2963 (5b) (*k, e*); 2979 (5b) (*q, p, o, k, i, e*).

4. Isopropylnitrat $(H_3C_2)HC \cdot O \cdot NO_2$. Herstellung: Die mit Harnstoffnitrat aufgekochte und dann gekühlte Salpetersäure ($d = 1{\cdot}4$) wurde langsam zur gekühlten Alkohol-Harnstoffnitrat-Mischung zugetropft. Nach dem Aufhören der anfangs heftigen Gasentwicklung wurde erwärmt und der Ester bis auf zwei Drittel der Ausgangsmenge abdestilliert. Zum abgekühlten Kolbeninhalt wurde wieder Alkohol und tropfenweise HNO_3 zugefügt; dann abdestilliert und dies noch zweimal wiederholt. Der Ester wurde im Scheidetrichter mit H_2O, $NaHCO_3$-Lösung und wieder H_2O gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und bei herrschendem Druck über Harnstoffnitrat destilliert. Kp.$_{760}$ 100° bis 101·4° (Lit. 101° bis 102°); $n_{D,\,16°} = 1{\cdot}3912$. Ein RAMAN-Spektrum wurde bisher nur von GANESAN-THATTE angegeben, doch besteht starker Verdacht, daß es sich dabei um Isopropylalkohol handelte. — Polarisationsmessungen in Tabelle 5. Aufnahmen mit normaler Dispersion: Pl. 3281, m. F., $t = 14$, Pl. 3282, o. F., $t = 9$; *Ugd* m., *Sp* st., $n = 55$. Mit großer Dispersion: *A* 136, m. F., $t = 58$;

Tabelle 5. Isopropylnitrat.

			Mittelwerte		Einzelmessungen			
					Pl. 628, $t = 48$		Pl. 626, $t = 60$	
$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
220 + 260	½	½	—	—	—	—	—	—
333	3½	2½	0·54	15	0·48	12	0·60	18
408	2	½	*p*	—	—	—	—	—
458	3½	½	*p*	11	*p*	11	*p*	11
562	6	3½	0·50	21*	0·43	21*	0·57	21
628	½	0	*p*?	—	—	—	—	—
704	½	½	0·93	7	1·10	6	0·76	8
849	10	0	*p*	—	*p*	—	*p*	—
940	0	0	*dp*	—	*dp*	—	*dp*	—
1100	5	1	0·36	16	*p*	22	0·36	11
1144	1	1	*dp*	—	—	—	—	—
1182	1	0	*p*?	—	—	—	—	—
1276	10	3	0·21	22	0·16	18	0·26	25
1348	4½	3	0·70	13	0·65	13	0·74	13
1445 + 1455	4½	4½	0·78	15	0·72	14	0·85	16
1508	½	0	*p*?	—	—	—	—	—
1622	4½	4	0·78	9	(0·63)	10	0·93	9
1730	0	0	?	—	—	—	—	—
2871 + 2908	1	0	*p*					
2926 + 2945	5	0	*p*					
2976 + 2993	2	2	*dp*					

A 137, o. F., $t = 36$, *Ugd* s., *Sp* st., $n = 93$. Die Ergebnisse an beiden Apparaten (A, N) sind im folgenden angeführt.

A: 94 (8ssb) (*k*, *e*); 220 (1) (*e*); 260 (1) (*e*); 333 (6) (*k*, *i*, ± *e*); 408 (3b) (*k*, *i*, *e*);
N: verdeckt; 223 (4b) (*e*); 253 (4b) (*e*); 332 (8) (*i*, ± *e*, *c*); 407 (3) (*k*, *e*, *c*);

A: 458 (7) (*k*, *i*, ± *e*); 562 (9s) (*i*, *f*, ± *e*); 628 (2) (*k*, *e*); 704 (3) (*k*, ± *e*); 821 (1) (*k*, *e*);
N: 458 (8) (*k*, *e*, *c*); 560 (10) (*i*, *f*, *e*, *c*); 622 (1) (*e*, *c*); 702 (4) (*k*, *e*); — ;

A: 849 (10) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 878 (2sb) (*k*, *e*); 908 (2) (*k*, *e*); 940 (1) (*k*, *e*); 957 (0) (*k*, *e*);
N: 849 (10) (*k*, *e*, *c*); 875 (2) (*k*, *e*); 905 (2) (*k*, *e*); 937 (2) (*k*, *e*); — ;

A: 1041 (0) (*k*, *e*); 1099 (1) (*k*, *e*); 1144 (1) (*k*, *e*); 1182 (1/2) (*k*, *e*); 1276 (7s) (*k*, *f*, *e*);
N: 1046 (1/2) (*k*, *e*); 1102 (3) (*k*, *e*); 1144 (3) (*k*, *e*); 1176 (1) (*e*); 1276 (10) (*k*, *f*, *e*);

A: 1332 (0) (*k*, *e*); 1348 (3b) (*k*, *e*); 1445 (3) (*k*, *e*) + 1455 (3) (*k*, *e*); 1508 (0) (*k*, *e*);
N: — ; 1349 (7) (*k*, *e*); 1450 (8b) (*k*, *f*, *e*) ; — ;

A: 1622 (3sb) (*f*, *e*); 1730 (1/2?) (*e*); 2735 (1) (*k*); 2767 (1/2) (*k*); 2871 (5sb) (*k*, *e*);
N: 1623 (8b) (*e*) ; 1724 (1/2?) (*e*); 2735 (2) (*k*); — ; 2870 (10) (*k*, *e*);

A: 2908 (4) (*q*, *k*, *i*); 2926 (6) (*q*, *p*, *k*, *i*); 2945 (10) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2976 (2) (*q*, *k*, *i*, *e*);
N: — ; 2923 (12) (*k*); 2943 (15) (*q*, *k*, *e*); 2989 (15) (*q*, *k*, *e*);

A: 2993 (8sb) (*q*, *k*, *i*, *e*).
N: —

5. *n*-Butylnitrat $H_9C_4 \cdot O \cdot NO_2$. Viermalige Destillation bei vermindertem, einmal bei herrschendem Druck. $Kp._{86}$ 70° bis 71°, $Kp._{760}$ 130° bis 131° (Lit. 136°); $n_{D, 16°} = 1{\cdot}4084$. Aufnahmen mit großer Dispersion: *A* 138, m. F., $t = 68$; *A* 139, o. F., $t = 36$; *Ugd* s., *Sp* mst., $n = 74$. Polarisationsmessungen in Tabelle 6.

Tabelle 6. *n*-Butylnitrat.

			Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 621, $t = 48$		Pl. 622, $t = 60$	
$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
569	1	—	0·37	11	0·41	11	0·34	12
813	1/2	—	*p*?	—	—	—	—	—
849 + 859	4b	—	0·19	18*	0·19	18*	0·18	18*
869 + 882	3b	—						
1054 + 1066	1	1	0·97	6	0·96	6	0·97	7
1120	1	0	*p*	—	*p*	—	*p*	—
1278	6	1/2	0·26	22	0·30	23	0·21	23
1304	1	1/2	*p*?	—	—	—	—	—
1383	1	1/2	0·45	5	0·40	5	0·50	5
1446	4	3 1/2	0·87	15	0·87	14	0·87	16
1626	2	3/2	0·83	9	0·86	9	0·80	9
2874	3	0	*p*	—	—	—	—	—
2912 + 2938	3	0	0·33	32	0·36	32	0·30	33

$\Delta\nu = 272$ ($^1/_2$) (e); 298 (1) (e); 325 (2) (e); 370 (0) (e); 433 (0) (e); 496 (1) (k, i, e); 569 (5) (k, $\pm e$); 575 ($^1/_2$) (e); 608 (4) (k, e); 651 ($^1/_2$) (k, e); 697 ($^3/_2$) (k, e); 768 (0) (k); 813 (0) (k, e); 849 (6) (k, e); 859 (3) (k, e); 869 (3) (k, e); 882 (3) (k, e); 906 (4) (k, e); 960 (1) (k, e); 1018 (0) (e); 1054 (2) (k, e); 1066 (1) (k, e); 1120 (1b) (k, e); 1147 (0) (k, e); 1278 (10) (k, i, g, f, e); 1304 (3) (k, e); 1383 (1b) (k, e); 1438 (4) (k); 1446 (4) (k, e); 1451 (4) (k, e); 1519 ($^1/_2$) (e); 1566 (0) (k, e); 1626 (3sb) (k, e); 2874 (8b) (k, e); 2912 (8sb) (q, o, k, i, e); 2938 (8b) (q, o, k, e); 2970 (8b) (q, p, o, k, e).

6. *i*-Butylnitrat $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot O \cdot NO_2$. Das über $CaCl_2$ aufbewahrte Kahlbaumsche Präparat wurde je zweimal bei vermindertem und herrschendem Druck destilliert. Kp.$_{100}$ 64°; Kp.$_{760}$ 119° bis 120° (Lit. 123°). $n_{D,\,17°} = 1{\cdot}4035$. Aufnahmen mit großer Dispersion: *A* 127, m. F., $t = 36$; *A* 128, o. F., $t = 49$; *Ugd* s., *Sp* mst.; $n = 93$. Polarisationsmessungen in Tabelle 7.

Tabelle 7. Isobutylnitrat.

			Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 619, $t = 48$		Pl. 620, $t = 60$	
$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
282	2	$^1/_4$	0·31	13	0·30	12	0·33	14
351	$^1/_2$	$^1/_4$	—	—	—	—	—	—
419 + 437	2	$^1/_4$	0·28	13	0·34	13	0·21	13
508	$^1/_2$	0	*p*	—	—	—	—	—
610	2	1	0·54	13	0·52	13	0·56	13
654	$^1/_2$	$^1/_2$	*dp?*	—	—	—	—	—
696	$^1/_2$	$^1/_2$	*dp?*	—	—	—	—	—
810 + 822 + 836	2	$^1/_4$	*p*	—	*p*	—	*p*	—
854 + 872	6	$^1/_4$	0·15	29	*p*	—	0·15	29
962	1	1	0·74	9	0·60	9	(0·87)	10
1132	1	1	0·60	8	0·49	7	(0·83)	8
1180	1	1	0·53	7	0·48	7	0·59	7
1246	$^1/_2$	$^1/_2$	*dp?*	—	—	—	—	—
1277	7	$^1/_2$	0·27	25	0·26	25	0·28	25
1303	1	$^1/_2$	*p?*	—	—	—	—	—
1342	1	$^1/_2$	*p?*	—	—	—	—	—
1369	$^1/_2$	0	*p?*	—	—	—	—	—
1451 + 1465	5	4	0·91	19	0·91	18	0·91	20
1627	$3^1/_2$	$2^1/_2$	0·79	10	0·72	9	0·87	10
2875 + 2900	5b	$^1/_2$	*p*	—	—	—	—	—
2914 + 2942	5	$^1/_2$	*p*	—	—	—	—	—
2974	5b	$^1/_2$	*p*	—	—	—	—	—

$\Delta\nu = 282$ (6) (i, f, $\pm e$); 351 (2) (k, $\pm e$); 419 (6) (k, f, $\pm e$); 437 (2) (k, e); 508 (4) (k, e); 567 ($^1/_2$?) (e); 610 (6) (k, f, e); 619 (1) (k, e); 654 ($^1/_2$) (k, e); 696 (3) (k, e); 762 (0) (k, e); 810 (3) (k, e); 822 (3)

(*k*, *e*); 836 (3) (*k*, *e*); 854 (7) (*k*, *e*); 872 (7) (*k*, *e*); 927 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 962 (6) (*k*, *e*); 984 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1031 ($^1/_2$) (*e*); 1132 (2) (*k*, *f*, *e*); 1161 (2) (*k*, *e*); 1180 (3) (*k*, *e*); 1246 (2) (*k*, *e*); 1277 (10) (*k*, *f*, *e*); 1303 (4) (*k*, *e*); 1342 (4) (*k*, *e*); 1369 (3) (*k*, *i*, *e*); 1397 (1) (*k*, *e*); 1451 (6d) (*k*, *e*), 1465 (7d) (*k*, *e*); 1521 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1627 (5sb) (*k*, *f*, *e*); 2782 (1) (*k*); 2824 (0) (*k*, *e*); 2875 (10) (*k*, *e*); 2900 (8) + 2914 (8) (*q*, *k*, *e*); 2942 (5) (*q*, *k*); 2974 (8ssb) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

Einen Überblick über die experimentellen Ergebnisse ermöglicht Abb. 1; um die Figur nicht zu verwirren, wurde das Zeichen ○ (d. h.: „ϱ-Wert nicht gemessen") bei den ganz schwachen Linien (Intensität 00 bis $^1/_2$) im allgemeinen weggelassen, während depolarisierte Linien, wie üblich, durch Querstrichlierung gezeichnet sind.

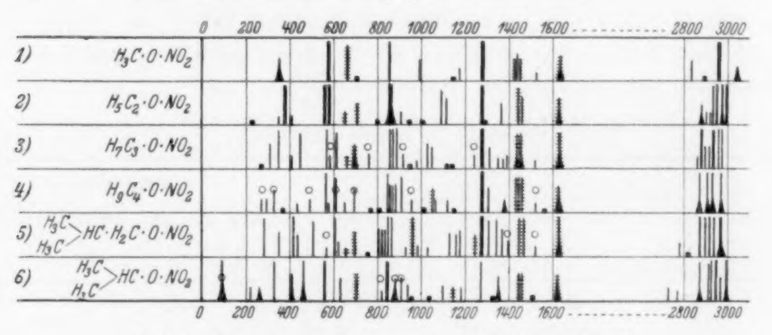


Abb. 1. Die Raman-Spektren einiger Alkylnitrate.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Rotationsisomerie und Kettenform.

Aus den vorangehenden Tabellen bzw. aus Abb. 1 entnimmt man zunächst, daß die bekanntlich zur NO_2-Gruppe gehörigen Linien 1278 (12, $\bar{\varrho} = 0{\cdot}23$) und 1627 (3sb, $\bar{\varrho} = 0{\cdot}79$) (vgl. dazu auch Abschnitt 3) erstens außerordentlich lagenkonstant und zweitens stets gleichartig polarisiert bzw. depolarisiert sind. Daraus kann man folgern, daß die allen Molekülen gemeinsame Gruppe $C \cdot O \cdot NO_2$ ihre für die Valenzschwingungen der NO_2-Gruppe maßgebenden Eigenschaften unverändert beibehält; darunter eine Symmetrieebene, die den Winkel der NO_2-Gruppe halbiert und die angrenzenden $C—O—N$-Bindungen enthält.

Man kann weiter, so wie dies auch schon Lecomte-Mathieu (loc. cit.) getan haben, aus der sprunghaften Vermehrung der Linienzahl im Frequenzgebiet unter 1100 cm^{-1} schließen, daß, angefangen

vom Äthylnitrat, freie Drehbarkeit das Auftreten von Rotationsisomeren ermöglicht. Man findet also ganz ähnliche Verhältnisse wie in den Nitroalkylen. Beiden Körpergruppen gemeinsam ist der auffallende Umstand, daß sich für die Fünferkette, also für

Nitroäthan $H_3C \cdot H_2C \cdot NO_2$ und Methylnitrat $H_3C \cdot O \cdot NO_2$,

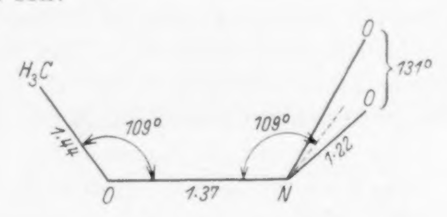
für welche von vornherein ebenfalls spektrale Komplikationen infolge Rotationsisomerie zu erwarten wären, eine Notwendigkeit zur Annahme von mehr als nur einer Molekülform nicht ergibt. (Vgl. die Analyse des Nitroäthanspektrums in der vorangehenden Arbeit und die des Methylnitratspektrums im nächsten Abschnitt.)

Im Falle des Methylnitrats könnte die Mesomerie

$$H_3C-\overline{O}-\overset{(+)}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow \overline{O}| \\ \searrow \overline{O}|^{(-)}\end{smallmatrix} \longleftrightarrow H_3C-\overset{(+)}{\overline{O}}=\overset{(+)}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow \overline{O}|^{(-)} \\ \searrow \overline{O}|^{(-)}\end{smallmatrix} \longleftrightarrow H_3C-\overline{O}-\overset{(+)}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow \overline{O}|^{(-)} \\ \searrow O|\end{smallmatrix}$$

der $N-(OCH_3)$-Bindung hinreichend viel vom Charakter einer Doppelbindung verleihen, um die freie Drehbarkeit zu behindern. Doch wird man, einerseits zur Ermöglichung dieser Mesomerie, andererseits zur Erklärung des Umstandes, daß dem Spektrum nach zu schließen nur eine Molekülform vorhanden ist und cis- und trans-Form somit ununterscheidbar sind, wohl annehmen müssen, daß mindestens die Nitratgruppe $O \cdot NO_2$, wenn nicht die ganze Kette $C-O-NO_2$ eben gebaut ist.

Während nun der aus dem Spektrum gezogene Schluß auf die Ebenheit der Nitromethankette $C-NO_2$ durch Elektronenbeugungsmessungen (ROGOWSKI[1]) bestätigt wird, ist dies in bezug auf die Ebenheit der Nitratgruppe $O \cdot NO_2$ überraschenderweise nicht der Fall. ROGOWSKI leitet aus seinen Beobachtungen eine Winkelung derselben ab, derart, daß das Methylnitratmolekül eine Art cis-Form bilden soll:



[1]) F. ROGOWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **75** (1942) 244.

2. Versuchsweise Analyse des Methylnitratspektrums.

Nach den vorangehenden Ausführungen stehen für die Kette $C \cdot O \cdot NO_2$ drei Formen zur Diskussion. a) Alle fünf Kettenatome liegen in der gleichen Ebene σ_y; wegen der zweiten zu ihr senkrechten, den $\sphericalangle NO_2$ halbierenden Symmetrieebene σ_x ist die Gesamtsymmetrie C_{2v}. b) Nur die Nitratgruppe ONO_2 ist eben, die Bindung $O-C$ ist in der Ebene σ_x gewinkelt an σ_y angesetzt; Symmetriegruppe C_s. c) Rogowskis Modell (siehe oben), Symmetriegruppe C_s. Für a oder b spricht der Umstand, daß nur eine (a) oder zwei ununterscheidbare (b) Molekülformen laut Spektrum vorhanden sind; für c sprechen die Elektronenbeugungsversuche.

Tabelle 8. Auswahlregeln für die Gruppe $C \cdot O \cdot NO_2$.

C_{2v}	σ_x	σ_y		Frequenzverteilung	C_s	σ_x	
A_1	s	s	p, a	ω_1, ω_2, ω_3, ω_4	A'	s	p, a
B_2	s	as	dp, a	ω_5, ω_6			
A_2	as	as	dp, ia	—	A''	as	dp, a
B_1	as	s	dp, a	ω_7, ω_8, (ω_9)			

Zwischen a und b sollte mit Hilfe der Auswahlregeln unterschieden werden können; im ersten Fall sind nach Tabelle 8 vier polarisierte und fünf depolarisierte, im zweiten Fall sechs polarisierte und nur drei depolarisierte Kettenfrequenzen zu erwarten. Im Raman-Spektrum sind einerseits von den sieben gesicherten Linien (Nr. 1, 2, 3, 5, 6, 10, 16 der Tabelle 1), die zwanglos als Grundtöne und Kettenfrequenzen gedeutet werden können, fünf polarisiert. Dies spricht für den Fall b. Andererseits müßte aber dann spektrale Analogie zwischen den gleichgliedrigen Ketten der Nitrate und Nitrokörper bestehen, da letztere ebenfalls zur Raumform b gehören; dies ist, wie ein Vergleich der Abb. 1 in dieser und der vorangehenden Arbeit (Wittek, loc. cit.) zeigt, nicht der Fall. Vielmehr besteht im Frequenzgebiet um 700 cm^{-1} ein systematischer Unterschied, indem hier bei den Nitrokörpern eine Frequenzlücke, bei den Nitraten das Auftreten depolarisierter Linien festzustellen ist. Es ist schwierig, hier eine Entscheidung zu treffen; anscheinend liegt zwar in beiden Fällen eine Raumform b vor, doch sind die Eigenschaften der ebenen Teile $C \cdot NO_2$ und $O \cdot NO_2$ etwas verschieden. Die in Abb. 2, in der die Spektren einer Anzahl von Ionen bzw. Molekülen mit voraussichtlich ähnlich gebauter Fünferkette in vergrößertem Maßstab zusammen-

gestellt sind, durchgeführte Zuordnung ist nur als ein Versuch zu werten und wird vielleicht nach Abschluß der im Gange befindlichen Untersuchungen über die Salpetersäure noch etwas geändert werden müssen.

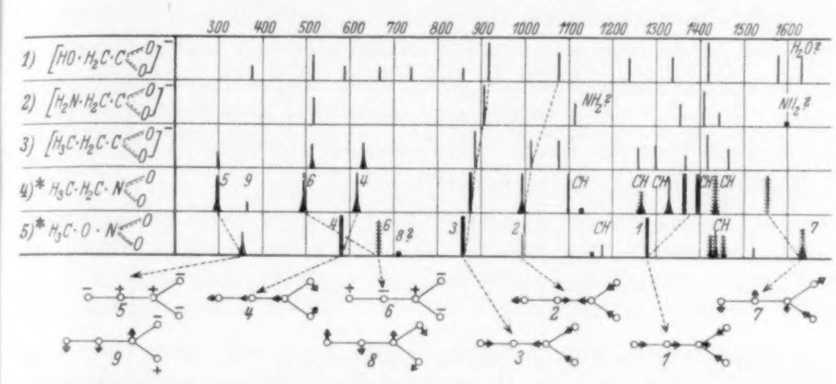


Abb. 2. Nr. 1, 2, 3 . . . Ionen der oxyessig-[1]), aminoessig-[2]), propionsauren[2]) Salze. Nr. 4, 5 . . . Nitroäthan, Methylnitrat.

In den Ionen Nr. 1, 2, 3, deren Spektren an wässerigen Salzlösungen gewonnen wurden, sind die Verhältnisse insbesondere im Bereich der Doppelbindungsfrequenzen noch nicht ganz geklärt. Die am Fuße der Abb. 2 schematisch angedeuteten Formen der Kettenschwingungen beziehen sich auf das Modell b, sind aber auf die Papierebene, die Gruppe ONO_2 enthält (σ_y), projiziert. — Bei der Zuordnung wurde ebenfalls Modell b verwendet, jedoch mit der Modifikation, daß an der Schwingung ω_6 im Nitroäthan das ganze Molekül, im Methylnitrat wesentlich nur die ebene Nitratgruppe beteiligt sein soll (Winkel $CON \sim 90°$?), so daß der Polarisationszustand (entgegen den Auswahlregeln) in beiden Fällen verschieden ausfällt (so wie in C_s und C_{2v}). Daß im Nitration die zu ω_6 gehörige Schwingung eine verhältnismäßig hohe Frequenz ($\sim$ 820 cm^{-1}, v, a) liefert, ist gesichert.

Ein Hinweis bezüglich der Zuordnung von ω_4, das ist die Deformationsschwingung der NO_2-Gruppe, sei noch angefügt: MATHIEU-MASSIGNON[3]) ordnen die Frequenz um 870 der Δ-Schwingung ω_4 und die Frequenz um 600 der Valenzschwingung ω_3 zu. Sie begründen dies:

[1]) I. PEYCHÈS, Bull. Soc. chim. France (5) **2** (1935) 2195. Alle dort angegebenen Frequenzwerte wurden um 15 cm^{-1} verringert. [2]) J. T. EDSALL, J. chem. Physics **4** (1936) 1; **5** (1937) 225. [3]) J. P. MATHIEU und D. MASSIGNON, C. R. Acad. Sci. Paris **212** (1941) 1084.

1. Die aromatischen Nitrokörper (vgl. Dadieu-Jele-Kohlrausch, loc. cit.) zeigen zwar eine einigermaßen lagenkonstante Frequenz um 800, nicht aber um 600. 2. In $O_2N \cdot NO_2$ und im Ion $(NO_2)^-$ wird ebenfalls eine Frequenz um 860 als $\Delta(NO_2)$ gedeutet. 3. $\Delta(NO_2) \sim 800$ läßt sich zwar nicht mit den Forderungen eines Valenzkraftsystems für das dreiatomige Radikal NO_2, wohl aber für die vieratomige ebene Gruppe $X \cdot NO_2$ vereinbaren, denn man erhält mit plausiblen Annahmen über die Kraftverhältnisse die richtigen Werte für die totalsymmetrischen Schwingungen:

$HO \cdot NO_2$	ber.	655, 885, 1340	$f(NO_2) = 7{\cdot}85$;	$f(N \cdot OH) = 4{\cdot}6$; $d_1 = 1{\cdot}12$;
	beob.	675, 920, 1290		$d_2 = 0{\cdot}84$, $\sphericalangle NO_2 = 140°$
$H_3C \cdot NO_2$	ber.	635, 915, 1410	$f(NO_2) = 7{\cdot}1$;	$f(N \cdot CH) = 4{\cdot}6$; $d_1 = 1{\cdot}15$;
	beob.	657, 917, 1403		$d_2 = 1{\cdot}00$, $\sphericalangle NO_2 = 130°$

Hierzu ist zu bemerken: Zu Punkt 1 soll an Hand eines vergrößerten, inzwischen bereitgestellten Beobachtungsmateriales demnächst Stellung genommen werden. Zu Punkt 2 sei erwähnt, daß das Nitrition als Dreiecksmolekül mit gewissermaßen verstärkter $O-O$-Kantenbindung und dementsprechend (wie in der Kette von Cyclopropan) beträchtlich erhöhter Δ-Frequenz formuliert wird; ebensowenig vergleichbar ist der Fall von Distickstofftetraoxyd. Und was Punkt 3 anbelangt, so ist die erzielte Darstellbarkeit der drei totalsymmetrischen Schwingungen durch die Frequenzformeln eines Valenzkraftsystems keinerlei Beweis dafür, daß die tiefere Frequenz einer Valenz-, die höhere einer Deformationsschwingung angehört. Im Gegenteil ist, wie die eingehende Berechnung der Potentialverteilung zeigt (Burkard[1]), mindestens beim Typus Aceton $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\!\!>C=O$ gerade das Umgekehrte der Fall. Es liegt kein Anlaß zur Annahme vor, daß sich dies im System $C-N\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ wesentlich ändern sollte. Vielmehr würde der doch zu erwartende spektrale Zusammenhang zwischen der Säure $HO \cdot NO_2$ und ihrem Ion $(NO_3)^-$, in welchem die Frequenz um 1000 eindeutig einer Valenzschwingung zukommt, durch eine solche Zuordnung gänzlich zerstört.

3. Die NO_2-Gruppe.

Schließlich seien entsprechend der die NO_2-Gruppe der Nitroalkyle behandelnden Tabelle 5 der vorangehenden Arbeit (Wittek,

[1]) Vgl. z. B. O. Burkard, Proc. Indian Acad. Sci. 8 (1938) 365.

loc. cit.) hier die spektralen Eigenschaften derselben Gruppe in den Alkylnitraten in Tabelle 9 zusammengestellt. Die photometrisch bestimmten Intensitäten sind so wie dort an der Stelle $\omega_{as}(NO_2)$ angeglichen.

Tabelle 9. Eigenfrequenzen der Gruppe NO_2 in $RO \cdot NO_2$.

Nr.	R	$\Delta_s(NO_2)$	ϱ	I	$\omega_s(NO_2)$	ϱ	I	$\omega_{as}(NO_2)$	ϱ	I
1	CH_3	580 (12)	0·37	60	1282 (12)	0·16	51	1634 (3 ssb)	0·82	12
2	$CH_2 \cdot CH_3$	566 + 576 (10)	0·44	42	1278 (13)	0·20	39	1624 (3 sb)	0·68	12
3	$CH_2 \cdot C_2H_5$	567 (7)	0·46	18	1275 (12)	0·27	34	1628 (4 sb)	0·80	12
4	$CH_2 \cdot C_3H_7$	569 (5)	0·37	17	1278 (10)	0·26	33	1626 (3 sb)	0·85	12
5	$CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	610 (6)	0·54	16	1276 (10)	0·27	30	1627 (5 sb)	0·79	12
6	$CH(CH_3)_2$	562 (9)	0·50	28	1276 (7)	0·21	29	1622 (3 sb)	0·78	12

Man sieht, daß der Polarisationszustand der für NO_2 charakteristischen Linien im wesentlichen erhalten bleibt, daß aber ein deutlicher Intensitätsgang auftritt derart, daß das Verhältnis $J(\Delta)/J(\omega_{as})$ und $J(\omega_s)/J(\omega_{as})$ mit zunehmender Länge der Seitenkette abnimmt. In den Nitroalkylen ist eine relative Intensitätsabnahme nur für $\Delta(NO_2)$ zu bemerken, nicht für $\omega_s(NO_2)$. Der Grund für dieses Verhalten ist nicht recht ersichtlich. Als Mittelwerte für die Valenzfrequenzen erhält man somit:

Alkylnitrat: $\omega_1 = 1278$ (0·23, 60); $\omega_7 = 1627$ (0·79, 20); $\Sigma\omega^2 = 4{\cdot}280$; $\Delta\omega^2 = -1{\cdot}014$
Nitroalkyl: 1383 (0·32, 55); 1555 (0·82, 20); 4·331; $-0{\cdot}505$

Überschlagsweise — die Gruppe NO_2 wird als ein Radikal betrachtet, bei dem die Wechselwirkung der Schwingung ω_1 mit $\omega_4 = \Delta(NO_2)$ vernachlässigt werden kann — ist die Summe $\omega_1^2 + \omega_7^2$ ein Maß für die Federkraft $f(NO_2)$, die Differenz $\omega_1^2 - \omega_7^2$ ein Maß für den Valenzwinkel $\sphericalangle NO_2$. Die aus dem Schwingungsspektrum zu ziehende und schon vor vielen Jahren (Dadieu-Jele-Kohlrausch, loc. cit.) gezogene Schlußfolgerung ist also die, daß die Kraftwerte $f(NO_2)$ im Nitroalkyl und Alkylnitrat nur wenig verschieden, der Valenzwinkel aber in der Nitratgruppe um ungefähr 14° größer ist als in der Nitrogruppe. Auch diese recht bestimmte und gesicherte Aussage, die sich in den im vorigen Abschnitt erwähnten etwas genaueren Berechnungen ebenfalls widerspiegelt, ist in den Schlußfolgerungen, die Rogowski aus seinen Messungen zog, nicht zu finden. Dort wird für den Valenzwinkel der Nitrogruppe (Nitromethan) 130° bis 140°, der Nitratgruppe (Methylnitrat) 131° ± 5° angegeben.

4. Zusammenfassung.

Aus den Schwingungsspektren ist zu schließen, daß sowohl die Gruppe $C \cdot NO_2$ in den Nitroalkylen als $O \cdot NO_2$ in den Alkylnitraten eben gebaut ist. In beiden Fällen sind die Kraftwerte der in der Gruppe $-N\langle^{O}_{O}$ ausgeglichenen und ununterscheidbaren NO-Bindungen ungefähr gleich stark, der Valenzwinkel zwischen ihnen ist jedoch in der Nitratgruppe um 10° bis 15° größer als in der Nitrogruppe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für ein Forschungsstipendium und für die anderweitige materielle Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

233. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

März 1942.

Über die gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen durch Systeme mit abgeschlossener π-Elektronengruppe.

(Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. VII.)

Von

Eduard Hertel und **Ursula Siegel.**

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 42.)

1. Zwei Azogruppen beeinflussen sich hinsichtlich der Lage ihrer langwelligen Absorptionsgebiete (Verschiebung zu längeren Wellen), wenn sie sich in para-Stellung am Benzolkern oder in 1'5- sowie 2'7-Stellung am Naphthalinkern befinden. Die Beeinflussung findet über das π-Elektronensystem also auch dann statt, wenn eine Verbindung der chromophoren Doppelbindungsgruppen über ein System von konjugierten Doppelbindungen auch formal nicht möglich ist.

2. Zur Mesomerielehre wird Stellung genommen und auf Grund der experimentellen Befunde gezeigt, bei welchen Verbindungstypen mesomere Zustände anzunehmen sind und wo die Grenzen der Deutbarkeit durch Mesomerie liegen.

3. Eine Reihe von Azo- und Bisazoderivaten der Naphthalinreihe werden zum Teil erstmalig dargestellt und ihre Absorptionsspektren aufgenommen.

Problemstellung.

Chromophore, die durch gesättigte Zwischenglieder miteinander verbunden sind, zeigen strenge Additivität der Lichtabsorption und beeinflussen sich in bezug auf die spektrale Lage ihrer Absorptionsgebiete in geringem, oft nicht nachweisbarem Maße. Anders liegen die Verhältnisse bei chromophoren Gruppen, deren Doppelbindungssysteme in Konjugation zueinander stehen. Wie aus den Arbeiten von K. W. Hausser, R. Kuhn und Mitarbeitern[1]) hervorgeht, verhält sich das Absorptionsvermögen der Polyene hinsichtlich der Größe des maximalen Absorptionskoeffizienten und der durch $\int \varepsilon \cdot d\nu$ ausgedrückten „Absorptionsstärke“ praktisch additiv, jedoch verschiebt sich das Absorptionsgebiet mit wachsender Zahl der in Konjugation stehenden Doppelbindungen schrittweise zu längeren Wellen. Das Verhalten der konjugierten Doppelbindungssysteme wird elektronentheoretisch gedeutet durch die Vorstellung, daß die Gesamtheit der π-Elektronen eines solchen Systems eine abgeschlossene Gruppe bildet,

[1]) K. W. Hausser, R. Kuhn und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 363, 371, 378, 384, 391.

für die der Energieunterschied zwischen Grund- und Anregungszustand um so kleiner ist, je länger die Kette wird. Im Hinblick auf diese Auffassung erhebt sich nun die Frage, ob sich der allgemein gültige Satz aufstellen läßt: Chromophore Gruppen beeinflussen sich hinsichtlich der Lage ihrer Absorptionsgebiete, wenn sie durch Zwischen-

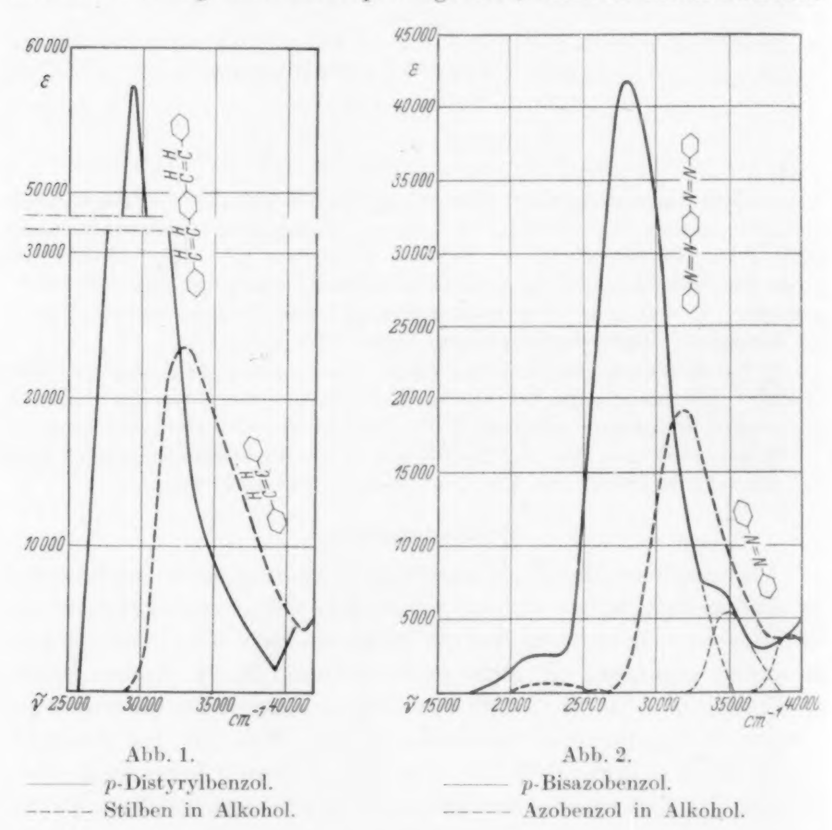


Abb. 1.
——— *p*-Distyrylbenzol.
- - - - - Stilben in Alkohol.

Abb. 2.
——— *p*-Bisazobenzol.
- - - - - Azobenzol in Alkohol.

glieder mit π-Elektronen verbunden sind, die eine abgeschlossene Gruppe im Sinn der Wellenmechanik bilden.

Einige Erkenntnisse wurden zunächst an Benzolderivaten gewonnen. Beim Übergang vom Stilben zum *p*-Distyrylbenzol (I) (Abb. 1) sowie vom Azobenzol zum *p*-Bisazobenzol (II) (Abb. 2)

$$\text{I.}\quad C_6H_5-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-C_6H_4-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-C_6H_5$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_5$$

zeigt sich eine Verschiebung der Absorption zu längeren Wellen, die Chromophore beeinflussen sich also gegenseitig. Allerdings ist es bei den genannten Verbindungen — zumindest formal — möglich, zwischen den chromophoren Gruppen einen Übergang über ein konjugiertes System anzunehmen. Um nun die Möglichkeit — auch die formale — des Vorhandenseins einer Konjugation auszuschließen und unsere Frage möglichst allgemein beantworten zu können, gingen wir zum Naphthalin über. Nach E. HÜCKEL[1]) ist beim Naphthalin eine Lokalisierung der „Doppelbindungen" nicht möglich, da der Grundzustand die höchste Symmetrie hat, die mit der Atomanordnung vereinbar ist. Die 10 π-Elektronen des Naphthalinmoleküls bilden eine abgeschlossene Gruppe. Die Frage, ob eine solche Elektronengruppe die Fähigkeit besitzt, eine gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen zu vermitteln, kann experimentell beantwortet werden, wenn man das Absorptionsspektrum eines Naphthalinderivats, das an beiden Kernen je eine chromophore Gruppe trägt (Bisderivat), vergleicht mit dem entsprechenden Naphthalinderivat, das nur eine chromophore Gruppe enthält (Monoderivat). Findet keine wechselseitige Beeinflussung statt, so zeigt der der chromophoren Gruppe zuzuordnende Teil der Absorptionskurve bei gleicher spektraler Lage lediglich für das Bisderivat doppelt so hohe ε-Werte wie für das Monoderivat. Findet hingegen eine Beeinflussung statt, so ist zu erwarten, daß das Absorptionsgebiet der chromophoren Gruppen im Bisderivat in einem anderen Wellenlängenbereich liegt als beim Monoderivat. (Verschiebung zu längeren Wellen analog dem Verhalten bei Beeinflussung durch Konjugation.)

Orientierende Versuche.

Der Einfachheit halber kondensierten wir zunächst β-Naphthylamin sowie 2˙7-Naphthylendiamin mit Benzaldehyd und erhielten Benzal-β-naphthylamin (III) bzw. Bisbenzal-2˙7-naphthylendiamin (IV)

III. $C_{10}H_7{-}N{=}\overset{H}{C}{-}C_6H_5$ IV. $C_6H_5{-}\overset{H}{C}{=}N{-}C_{10}H_6{-}N{=}\overset{H}{C}{-}C_6H_5$

Die Absorptionsspektren ließen jedoch erkennen (Abb. 3), daß die Werte von ε für den im langwelligen Teil des ersten Absorptionsgebiets aufsteigenden Ast der Absorptionskurve des Naphthylen-

[1]) E. HÜCKEL, Z. Physik **70** (1931) 204; **76** (1932) 628.

diaminderivats mit den verdoppelten Werten der ihnen entsprechenden des Naphthylaminderivats übereinstimmen. Jenseits des Maximums sind die Verhältnisse infolge der Überlagerung mehrerer Absorptionsgebiete nicht mehr übersichtlich genug, um eine eindeutige Entscheidung über die genaue Lage der ersten Absorptionsmaxima und den Verlauf des absteigenden Astes der Absorptionskurve des ersten Absorptionsgebiets treffen zu können. Mit Sicherheit kann nur gesagt werden, daß das erste Absorptionsgebiet des Bisderivats nicht zu längeren Wellen gegenüber dem des Monoderivats verschoben ist. Hinsichtlich der Lage des Maximums ist eher ein Hypsochromeffekt anzunehmen. Nun dürfte allerdings die Induktivität der Azomethingruppe nicht sehr groß sein. Auch geht aus der Arbeit von E. HERTEL und M. SCHINZEL[1]) hervor, daß die Chromovariabilität der Azomethingruppe relativ gering ist.

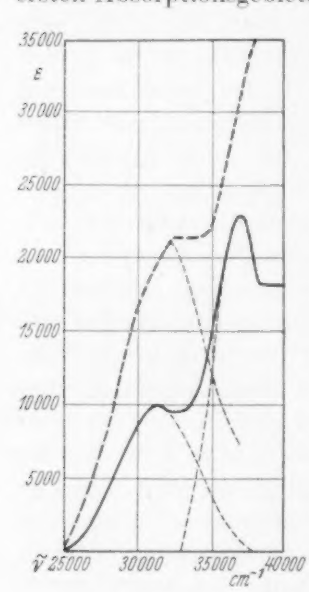


Abb. 3.
------ Bisbenzal-2'7-naphthylendiamin.
—— Benzal-2-naphthylamin.

Wir suchten deshalb nach einem Chromophor, der sowohl möglichst große Induktivität als auch möglichst große Chromovariabilität besitzt. Ein Urteil über die relative Stärke der induktiven Wirkung chromophorer Gruppen konnte aus dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Anlagerung von Jodmethyl an Anilinderivate gebildet werden, in denen in para-Stellung zur Aminogruppe die chromophoren Gruppen als Substituenten eingeführt wurden. Der Reaktionsablauf wurde in Aceton als Lösungsmittel bei 50° C verfolgt durch elektrometrische Titration des ionoid gewordenen Jods. Die Ergebnisse bringt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Reaktion $X\langle\rangle NH_2 + CH_3J \longrightarrow X\langle\rangle -NH_2CH_3]^+J^-$ in Aceton.

X	CN	$N=N-C_6H_5$	Br	$CH=CH-C_6H_5$	H	OCH_3
k_{50}	0·00056	0·002	0·007	0·019	0·024	0·089

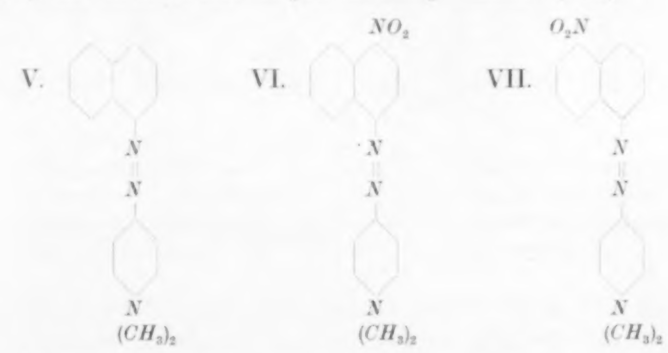
[1]) E. HERTEL und M. SCHINZEL, Z. physik. Chem. (B) 48 (1941) 289.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Induktivität der Styrylgruppe sich nur wenig von der des Wasserstoffatoms unterscheidet, die Induktivität der Benzolazogruppe hingegen erheblich stärker ist. Der Vergleich der Absorptionsspektren entsprechender Stilben- und Azobenzolderivate zeigt ferner, daß auch die Chromovariabilität der Azogruppe größer ist als die der Vinylengruppe (Tabelle 2).

Tabelle 2.

	I	II	III	Maß für Chromovariabilität	
X Y	H H	H $N(CH_3)_2$	NO_2 $N(CH_3)_2$		
	ν_{max}	ν_{max}	ν_{max}	$\nu_I - \nu_{II}$	$\nu_I - \nu_{III}$
$X-C_6H_4-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-C_6H_4-Y$	32900	30200	23500	2700	9400
$X-C_6H_4-N=N-C_6H_4-Y$	32100	24600	20600	7500	11500

Vor kurzem teilte der eine[1]) von uns mit, daß Substituenten auf funktionelle Gruppen im gleichen Sinne vom anderen Kern des Naphthalinmoleküls aus wirken wie von dem Kern aus, an dem sich die funktionelle Gruppe befindet. Das gleiche gilt auch für die Wirkung von Substituenten auf chromophore Gruppen, wie das Verhalten des Absorptionsspektrums von p-Dimethylaminobenzolazo-α-naphthalin(V) zeigt, wenn man eine Nitrogruppe einmal in para-Stellung (VI), ein anderes Mal in peri-Stellung einführt (VII).



Bei Einführung der Nitrogruppe in die para-Stellung wird das der Azogruppe zugeordnete Absorptionsgebiet um $\Delta\nu = 3000\ cm^{-1}$, bei

[1]) E. Hertel, Z. Elektrochem. **47** (1941) 813.

Einführung in die peri-Stellung um $\Delta\nu = 1200\ \mathrm{cm}^{-1}$ zu längeren Wellen verschoben (Abb. 4).

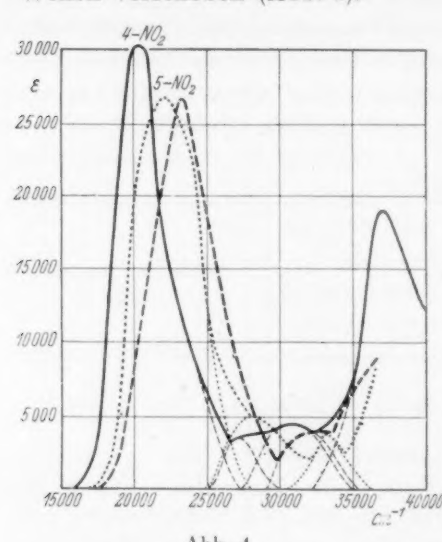


Abb. 4.

——— 4-Nitro-1-naphthalinazo-4′-dimethylanilin.

······· 5-Nitro-1-naphthalinazo-4′-dimethylanilin.

– – – – 1-Naphthalinazo-4′-dimethylanilin.

Die entscheidenden Versuche.

Nachdem erwiesen war, daß die Azogruppe starke Induktivität sowie erhebliche Chromovariabilität besitzt und daß induktive (chromolatorische) Wirkungen von einem Naphthalinkern zum andern übertragen werden können, mußte an Naphthalinderivaten, die an jedem Kern eine Azogruppe tragen, unsere Frage zu beantworten sein. Hergestellt wurden: Bis-(para-Dimethylaminobenzolazo-)1.5-naphthalin (VIII), Bis-(para-Dimethylaminobenzolazo-)2.7-naphthalin (IX), p-Dimethylaminobenzolazo-α-naphthalin (X), p-Dimethylaminobenzolazo-β-naphthalin (XI):

$(CH_3)_2$—⬡—N=N—⬡⬡—N=N—⬡—$N(CH_3)_2$

IX.

$(CH_3)_2N$ / N=N / Naphthalin / N=N / $N(CH_3)_2$

VIII.

$(CH_3)_2N$—⬡—N=N—Naphthalin

X.

$(CH_3)_2N$—⬡—N=N—⬡⬡

XI.

Die Absorptionsspektren wurden aufgenommen und die Absorptionsgebiete nach dem Additivitätsprinzip[1]) aufgeteilt (Abb. 5, 6). Dann wurden die ersten, den Azogruppen zuzuschreibenden Absorptionsgebiete der Bisderivate mit denen der entsprechenden Monoderivate

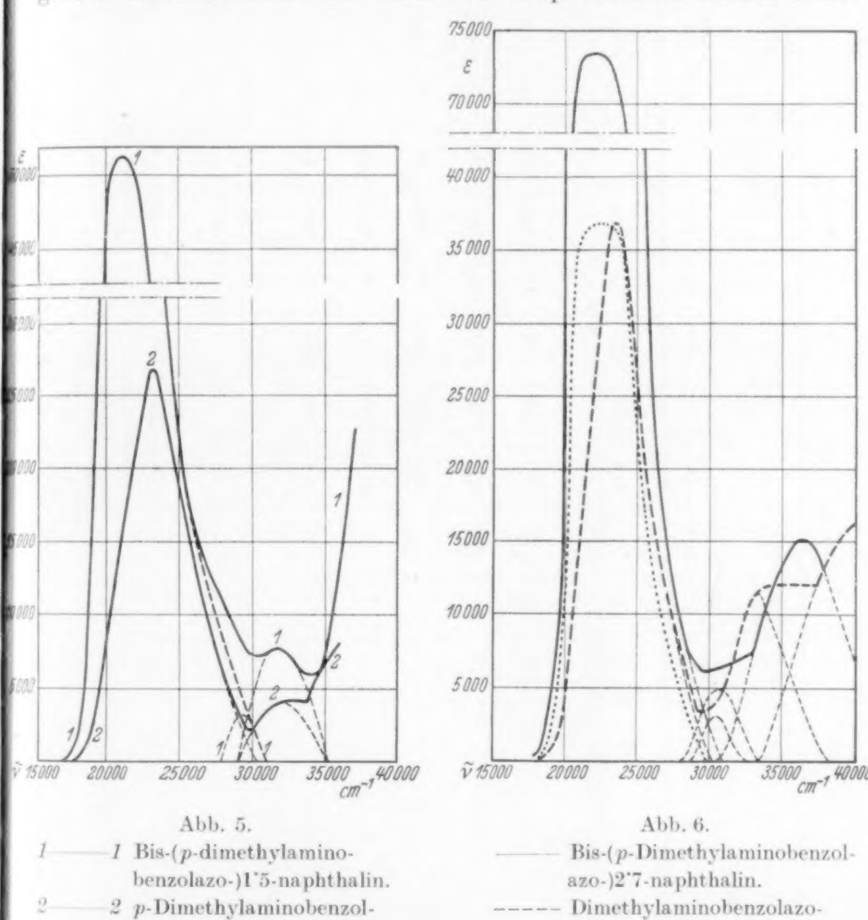


Abb. 5.
1 —— 1 Bis-(*p*-dimethylamino-benzolazo-)1·5-naphthalin.
2 —— 2 *p*-Dimethylaminobenzol-azo-1-naphthalin.

Abb. 6.
—— Bis-(*p*-Dimethylaminobenzol-azo-)2·7-naphthalin.
- - - - - Dimethylaminobenzolazo-2·7-naphthalin.

verglichen. Hierbei ergab sich, daß die Werte für ε_{ν} und für $\int \varepsilon \cdot d\nu$ der Bisderivate annähernd doppelt so groß sind wie die der Monoderivate, daß aber die langwelligen Absorptionsgebiete bei den Bisderivaten gegenüber den Monoderivaten nach langen Wellen ver-

[1]) E. Hertel und H. Lührmann, Z. physik. Chem. **44** (1939) 261.

Tabelle 3.

Absorbens	Vorabsorptionsgebiet			Absorptionsgebiet V_1				Absorptionsgebiet V_2			Absorptionsgebiet V_3		
	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	H.B. $\cdot 10^{-2}$	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$
$C_6H_5-N=N-C_{10}H_7$	214	14	5	276	185	76	40	316	58	15	350	145	
$C_6H_5-N=N-C_6H_5$	226	6	2	320	205	106	51	384	36	7	400	38	6
$C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_5$	217	24	12	284	465	257	54	356	23	13	392	39	11
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_5$				246	240	128	50	320	28	8	363	66	29
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_5$				211	320	175	56	308	160	78	?		
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NO_2$				207	380	160	41	265	40	16	?		
$H_2N-C_{10}H_6-N=N-C_6H_4-NO_2$				201	325	124	35	245	20	4			
$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$				329	237	158	65						
$C_6H_5-CH=CH-C_6H_4-CH=CH-C_6H_5$				294	580	285							

Tabelle 4.

Absorbens	Absorptionsgebiet V_1				Absorptionsgebiet V_2			Absorptionsgebiet V_3		
	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon_\nu \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	H.B. $\cdot 10^{-2}$	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon_\nu \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon_\nu \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6-NO_2$	203	302	140	40	272	36	9	308	46	21
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6-NO_2$	221	268	148	53	282	50	21	333	38	10
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_7$	233	268	148	54	290?			320	40	15
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	212	512	304	52	290?			318	77	30
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_7$	237	368	180	45	364	30	7	332	114	45
$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	222	734	448	55	314	50	15	365	150	105

schoben sind. Die beiden 1·5- bzw. 2·7-ständigen Azogruppen beeinflussen sich also gegenseitig in gleicher Weise wie zwei in Konjugation zueinander stehende Gruppen. Hierdurch ist bewiesen, daß die Verbindung zweier chromophorer Gruppen durch ein Atomsystem mit abgeschlossener π-Elektronengruppe in analoger Weise wirkt wie die Verbindung durch Konjugation. Es sei noch darauf hingewiesen, daß es im 1·5-Derivat möglich ist, im Formelbild eine fortlaufende Konjugation zu formulieren:

$$-N=N-\text{C}_{10}\text{H}_6-N=N-,$$

was beim 2·7-Bisderivat jedoch nicht einmal rein formal möglich ist. Es handelt sich also nicht etwa um eine verkappte Konjugationswirkung!

Mehrere Azogruppen im gleichen Molekül wirken als getrennte Chromophore.

Nachdem entschieden war, daß zwei chromophore Gruppen sich durch Vermittlung eines Atomsystems mit abgeschlossener π-Elektronengruppe gegenseitig beeinflussen, blieb noch die Frage zu beantworten, ob die chromophoren Gruppen in solchen Verbindungen getrennte Chromophore sind, die jeder für sich Licht absorbieren, oder ob sie mit dem Zwischensystem zu einem einheitlichen Chromophor verschmelzen. Durch eine Arbeit von E. Hertel[1]) ist nachgewiesen worden, daß die Gruppen Divinylen und Vinylenazomethin zu einheitlichen Chromophoren „verschmelzen", so daß sich den einzelnen Teilen der Gruppen keine spezifischen Absorptionsgebiete zuordnen lassen. Die gefundenen Absorptionsgebiete sind vielmehr den ganzen Gruppen zuzuschreiben.

Die folgenden Untersuchungen zeigen nun, daß das bei chromophoren Gruppen mit zwischengeschalteten π-Elektronengruppen an aromatischen Ringsystemen nicht der Fall ist. Bei den bisher behandelten Bisazoverbindungen liegt nur ein Absorptionsgebiet mit hohem Absorptionsmaximum und hoher Absorptionsstärke vor. In ihnen befinden sich aber die beiden Azogruppen infolge der Symmetrie des Molekülbaues im gleichen Zustand, so daß ihre Absorptionsgebiete ohnehin den gleichen Spektralbereich umfassen. Das gefundene Absorptionsgebiet kann also durch bloße Addition der beiden ein-

[1]) E. Hertel, Z. Elektrochem. **47** (1941) 28.

ander gleichen Absorptionsgebiete der beiden gleichen Chromophore zustande gekommen sein. Ob eine Verschmelzung stattfindet, kann hier nicht entschieden werden, zumal die Absorptionsmaxima der Bisderivate praktisch doppelt so hoch sind als die der entsprechenden Monoderivate.

Die Entscheidung konnte getroffen werden an einem Bisazoderivat, in dem durch Einführung eines Substituenten die zweiseitige Symmetrie aufgehoben war. Untersucht wurde das *p*-Dimethylamino-*p*-bisazobenzol

$$\text{XII.} \quad (CH_3)_2N-\langle\quad\rangle-N=N-\langle\quad\rangle-N=N-\langle\quad\rangle$$

Das Absorptionsspektrum dieser Verbindung (Abb. 7) zeigt zwei Absorptionsgebiete, die zwanglos je einer Azogruppe zugeordnet werden können, und zwar rührt das langwellige Absorptionsgebiet von der Azogruppe her, zu der in para-Stellung die Dimethylaminogruppe steht. Daß das Absorptionsgebiet gegenüber dem des *p*-Dimethylaminoazobenzols zu längeren Wellen verschoben ist, ist darauf zurückzuführen, daß die in para-Stellung zur Azogruppe befindliche zweite Azogruppe die bathochrome Verschiebung verstärkt. Wie zu erwarten war, wirkt sie ähnlich — nur etwas schwächer — wie eine paraständige Nitrogruppe. Wir können also — im Einklang mit früheren Erfahrungen[1]) — eine Reihe von Verbindungen aufstellen, in der das langwellige Absorptionsgebiet zu längeren Wellen fortschreitet: Azobenzol, *p*-Dimethylaminoazobenzol, *p'*-Benzolazo-*p*-dimethylaminoazobenzol, *p'*-Nitro-*p*-dimethylaminoazobenzol

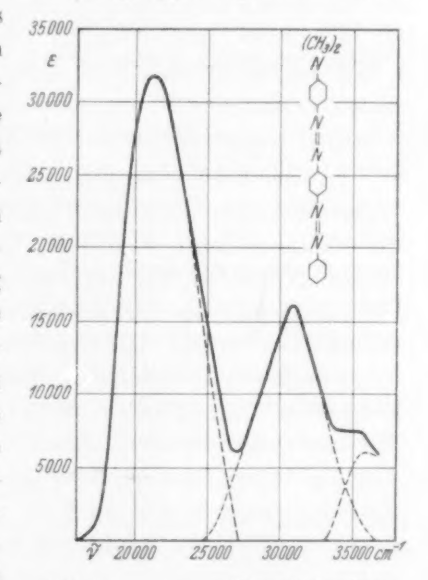


Abb. 7. ——— *p*-Dimethylamino-*p*-bisazobenzol.

Das zweite Absorptionsgebiet des *p*-Dimethylamino-bisazobenzols ist der Azogruppe zuzuschreiben, zu der keine paraständige Dimethylaminogruppe vorhanden ist. Es liegt fast an der gleichen Stelle

[1]) E. Hertel und H. Lührmann, Z. physik. Chem. **44** (1939) 261.

($\nu_{max} = 31\,000\ cm^{-1}$) und erreicht fast die gleiche Höhe wie das Hauptabsorptionsgebiet des Azobenzols ($\nu_{max} = 32\,000\ cm^{-1}$). Daß dieses Absorptionsgebiet gegenüber dem des Bisazobenzols ($\nu_{max} = 28\,000\ cm^{-1}$) um etwa $3000\ cm^{-1}$ zu kürzeren Wellen verschoben ist, kann darauf zurückgeführt werden, daß durch die paraständige Dimethylaminogruppe die chromolatorische Wirkung der von ihr beeinflußten Azogruppe geschwächt wird, so daß sie auf die Lage des Absorptionsgebiets der zweiten Azogruppe einen geringeren Einfluß nehmen kann. Vielleicht kommt noch hinzu, daß die beiden im *p*-Bisazobenzol symmetrisch liegenden Azogruppen in einer Art Resonanz zueinander stehen, die aufgehoben wird, wenn einseitig ein Substituent eingeführt wird, der die eine Azogruppe stark beeinflußt. Nach Aufhebung der Resonanz geht dann die zweite Azogruppe in einen Zustand über, der sich von ihrem Zustand im Azobenzol nur wenig unterscheidet.

Stellungnahme zur Mesomerielehre.

In den letzten Jahren sind von verschiedenen Seiten Versuche unternommen worden, das Verhalten organischer Farbstoffe mit Hilfe der Mesomerielehre zu deuten. Überblicken wir das gesamte experimentelle Material, das zur Zeit vorliegt, so ist festzustellen, daß in der Tat die Mesomerielehre eine Reihe von Erscheinungen befriedigend zu erklären vermag. Die reizvollen Studien TH. FÖRSTERS[1]) über die Triphenylmethan-Farbstoffe liefern zweifellos die zur Zeit überzeugendste Interpretation der in dieser Körperklasse aufgefundenen Farbeigentümlichkeiten. Jedoch will es uns scheinen, als ob die formale Anwendung der Mesomerielehre auf alle Erscheinungen der Farbstoffchemie ebenso verfehlt wäre wie die frühere Anwendung der formalen chinoiden Strukturlehre. Eine Verbindung wie *p*-Dimethylamino-*p'*-nitroazobenzol wäre nach der Mesomerielehre zu formulieren durch:

$$A\quad \begin{array}{l} a)\ (CH_3)_2\overline{N}-\langle\,\rangle-\overline{N}=\overline{N}-\langle\,\rangle-N\begin{array}{l}\nearrow O\rangle \\ \searrow \overline{\underline{O}}|\end{array} \\ \qquad\qquad\qquad\updownarrow \\ b)\ (CH_3)_2N=\langle\,\rangle=\overline{N}-\overline{N}=\langle\,\rangle=N\begin{array}{l} \diagup |\overline{\underline{O}}| \\ \diagdown |\overline{\underline{O}}| \end{array} \end{array}$$

[1]) TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **47** (1941) 52.

Ersetzen wir nun aber die Nitrogruppe durch die Azobenzolgruppe, so ergibt sich:

$$\text{B} \quad \begin{array}{l} \text{a)}\ (CH_3)_2\bar{N}-C_6H_4-\bar{N}=\bar{N}-C_6H_4-\bar{N}=\bar{N}-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\updownarrow \\ \text{b)}\ (CH_3)_2N=C_6H_4=\bar{N}-\bar{N}=C_6H_4=\bar{N}-\bar{N}=C_6H_5| \end{array}$$

Die Mesomerielehre würde die Verschiebung der Absorption zu längeren Wellen erklären durch das Anteiligwerden der b-Formen. Dem widerspricht aber der experimentelle Befund in der Verbindung B. Hier liegt das Absorptionsgebiet der zweiten Azogruppe fast an der gleichen spektralen Stelle wie beim Azobenzol.

Der Zustand der rechten Hälfte von B dürfte sich also kaum von dem des Azobenzols unterscheiden. Demgegenüber wird das Absorptionsgebiet der ersten Azogruppe in B stärker zu langen Wellen verschoben als im *p*-Dimethylaminoazobenzol. Wir glauben deshalb annehmen zu müssen, daß die Deutung für das spektrale Verhalten der ersten Azogruppe in unserer Verbindung darin zu suchen ist, daß die beiden para- und para′-ständigen Substituenten zur ersten Azogruppe — die Dimethylaminogruppe einerseits und die zweite Azogruppe andererseits —, die über die beiden Benzolkerne als Systeme mit abgeschlossener π-Elektronengruppe auf den Chromophor wirken, eine Deformation der ersten Azogruppe hervorrufen, die ihren Ausdruck im Verschieben des ersten Absorptionsgebiets findet.

Allerdings soll nicht bestritten werden, daß es möglich sein kann, die „Deformation" der Azogruppe auf eine Veränderung ihres mesomeren Zustandes zurückzuführen, etwa $-\bar{N}=\bar{N}- \longleftrightarrow -\overset{+}{\bar{N}}-\overset{-}{\bar{N}}-$, nur scheint es uns unwahrscheinlich zu sein, daß der Zustand des ganzen Moleküls im Sinne der Formulierung B aufgefaßt werden muß, insbesondere daß der unsubstituierte endständige Benzolkern an der Mesomerie beteiligt ist.

Demgegenüber halten wir es für wahrscheinlich, daß in Verbindungen vom Typ A das ganze Molekül an der Mesomerie beteiligt ist (Abb. 8, 9). Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich in solchen Verbindungen Substituenten gegenüberstehen, von denen der eine (die Aminogruppe) als Donator, der andere (die Nitrogruppe) als Acceptor für Elektronen fungieren kann. In diesem Zusammenhang sei auf die kürzlich erschienene Arbeit von E. HERTEL und

K. A. Hoffmann[1]) zurückgegriffen. Es hatte sich dort gezeigt, daß in Verbindungen vom Typ

$$X-\langle\!\!\!\bigcirc\!\!\!\rangle-\overset{H}{C}=C\begin{matrix} Y_1 \\ Y_2 \end{matrix}$$

die spektrale Lage des ersten Absorptionsgebiets weitgehend unempfindlich gegen Wechsel in den Substituenten Y ist, solange $X = H$

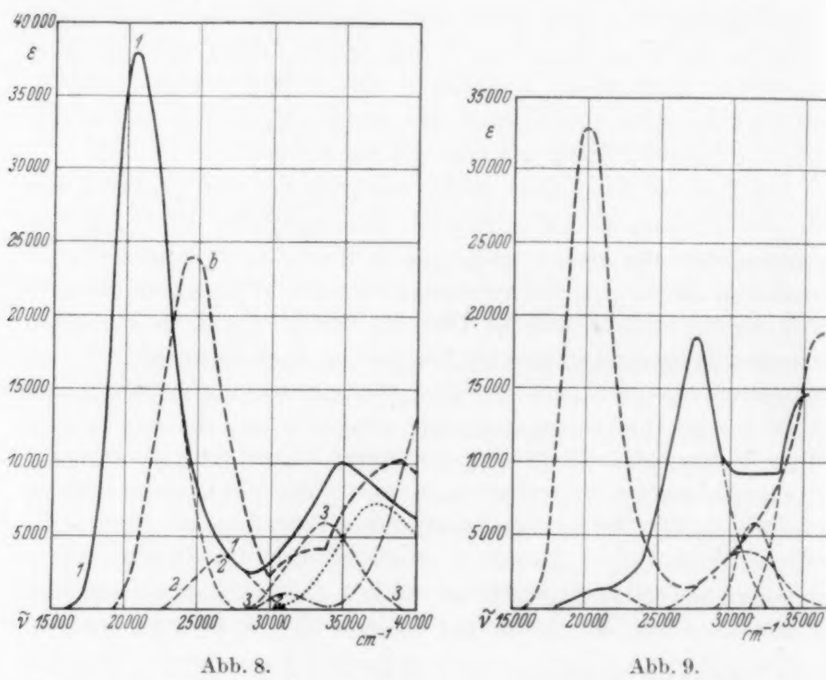


Abb. 8.

1 —— 1 p-Dimethylamino-p'-nitro-azobenzol.
– – – – b p-Dimethylamino-azobenzol.

Abb. 9.

—— Benzolazo-1-naphthalin.
– – – – p-Nitro-benzolazo-1-naphthylamin (4).

ist. Substituiert man in der para-Stellung hingegen eine Dimethylaminogruppe, so ist der Chromophor empfindlich gegenüber einem Substituentenwechsel Y betreffend. Im Sinne der Mesomerielehre wäre dieser Befund so zu deuten: Solange der Benzolkern unsubstituiert ist, entspricht der Zustand des Moleküls weitgehend der benzoiden Grenzformel Ca; sobald aber die paraständige Dimethyl-

[1]) E. Hertel und K. A. Hoffmann, Z. physik. Chem. **50** (1941) 382.

aminogruppe eingeführt ist, wird das ganze Molekül mesomeriefähig und sein Zustand entspricht:

$$\text{C}\quad \begin{array}{l} \text{a)}\ (CH_3)_2N-\langle\ \ \rangle-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-N\begin{cases}O\rangle\\ \underline{O}|\end{cases} \\ \qquad\qquad\updownarrow \\ \text{b)}\ (CH_3)_2N=\langle\ \ \rangle=\overset{H}{C}-\overset{H}{C}=N\begin{cases}\underline{O}|\\ \underline{O}|\end{cases} \end{array}$$

Es will uns nach unseren experimentellen Erfahrungen erscheinen, daß die in Deutschland insbesondere von B. EISTERT[1]) vertretene Mesomerielehre, die durch die Arbeiten von TH. FÖRSTER[2]) eine so überzeugende theoretische Fundierung gefunden hat, das Verhalten von Farbstoffmolekülen vom Typ A und C sowie auch in der Reihe der Triphenylmethan-Farbsalze und ähnlichen Gebilden zu deuten vermag, daß sie aber auch ihre Grenzen hat, die festzulegen eine reizvolle Aufgabe für den Experimentator ist.

Darstellung der Präparate.

p-Dimethylaminobenzolazo-α-naphthalin.

p-Dimethylaminobenzolazo-α-naphthalin wurde nach der Vorschrift, die C. A. BISCHOFF[3]) angibt, hergestellt und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton gereinigt. Die tiefroten Kristalle zersetzten sich bei 100°.

p-Dimethylaminobenzolazo-β-naphthalin.

Zur Darstellung des *p*-Dimethylaminobenzolazo-β-naphthalins wurde die Methode von H. GOLDSCHMIDT und B. BARDACH[4]) benutzt. Es wurde zweimal aus Benzol + Ligroin umkristallisiert und schmolz bei 174°.

p-Dimethylaminobenzolazo-nitronaphthalin (1·5).

1·5-Nitronaphthylamin wird in 15%iger heißer Salzsäure gelöst, die heiße Lösung filtriert und unter Rühren sehr schnell abgekühlt, dabei scheidet sich das Chlorhydrat aus. Wenn die Temperatur der Mischung noch etwa + 1° beträgt, gibt man Eisstückchen hinein und läßt unter weiterem Rühren etwas mehr als die theoretische Menge einer stark gekühlten 20%igen Natriumnitritlösung, die man vorher schwach mit gekühlter verdünnter Salzsäure angesäuert hat, zutropfen. Wenn sich alles Chlorhydrat aufgelöst hat, filtriert man und stumpft mit Natriumacetat ab. Dann läßt man zu dem eisgekühlten Filtrat eine gekühlte Lösung der berechneten Menge Dimethylanilin in 50%igem Alkohol zufließen, wobei ständig

[1]) B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie. Stuttgart 1938. Angew. Chem. **52** (1939) 353. [2]) TH. FÖRSTER, Z. physik. Chem. **47** (1940) 245; **48** (1940) 12. [3]) C. A. BISCHOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **23** (1890) 1908. [4]) H. GOLDSCHMIDT und B. BARDACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **25** (1892) 1373.

gerührt werden muß. Nach kurzer Zeit fällt das *p*-Dimethylaminobenzolazo-nitronaphthalin (1'5) in orange-roten Flocken aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und durch Kochen mit verdünntem Ammoniak und Aufschlämmen in siedendem Wasser von anorganischen Verunreinigungen befreit. Nach dem Absaugen bleibt ein orangebraunes Pulver zurück, das durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wird und zwischen 201° und 202° schmilzt. Analyse: *C* gef. 67'4, theor. 67'5%; *H* gef. 5'03, theor. 4'99%.

p-Dimethylaminobenzolazo-nitronaphthalin (1'4).

p-Dimethylaminobenzolazo-nitronaphthalin (1'4) wurde aus 1'4-Nitronaphthalin genau wie das *p*-Dimethylaminobenzolazo-nitronaphthalin (1'5) dargestellt. Das dabei entstehende Pulver (dunkelrot) wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert, aus dem es in breiten Nadeln oder Blättchen kristallisiert, die bei 181° schmelzen. Analyse: *C* gef. 67'4, theor. 67'5%; *H* gef. 5'09, theor. 5'0%; *N* gef. 17'5, theor. 17%.

Bis-(*p*-Dimethylaminobenzolazo-)1'5-naphthalin.

H. Erdmann[1]) gibt in seiner Arbeit über die Konstitution der isomeren Naphthalinderivate eine Methode zur Herstellung der Tetrazolösung des Naphthylendiamins an. Die auf diese Weise bereitete Tetrazolösung wurde mit Natriumacetat abgestumpft und in eine eisgekühlte Lösung von Dimethylanilin in Alkohol gegossen. Dabei muß das Mengenverhältnis der Flüssigkeitsmenge der Tetrazolösung zu der der Dimethylanilinlösung etwa 1:1 betragen. Nach längerem Rühren fällt ein orangegelber Niederschlag aus, der durch Kochen in verdünntem Ammoniak und Wasser und zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wurde.

Der Farbstoff kristallisiert aus Benzol in kleinen, glänzenden, dunkelroten Nadeln und schmilzt erst oberhalb 300°. Analyse: *C* gef. 74'0, theor. 73'9%; *H* gef. 6'16, theor. 6'16%; *N* gef. 19'7, theor. 19'9%.

Bis-(*p*-Dimethylaminobenzolazo-)2'7-naphthalin.

Bis-(*p*-Dimethylaminobenzolazo-)2'7-naphthalin wurde nach Art des Bis-(*p*-Dimethylaminobenzolazo-)1'5-naphthalins aus 2'7-Naphthylendiamin dargestellt und dreimal aus Benzol umkristallisiert.

Es bildete kleine rostbraune Kristalle, die bei 261° dunkel werden und bei 263° schmelzen. Analyse: *C* gef. 74'0, theor. 73'9%; *H* gef. 6'11, theor. 6'16%.

p-Bisazobenzol.

Bisazobenzol wurde nach den Angaben von P. Ruggli und Ch. Petitjean[2]) hergestellt. Es schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 167°.

p-Dimethylamino-*p*-bisazobenzol.

J. T. Hewitt und F. B. Thole[3]) geben eine Darstellungsmethode für *p*-Dimethylamino-*p*-bisazobenzol an. Diese wurde angewandt und das Präparat durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pyridin gereinigt. Es bildete rostrote Kristalle und schmolz bei 196°.

---

[1]) H. Erdmann, Liebigs Ann. Chem. **247** (1888) 362. [2]) P. Ruggli und Ch. Petitjean, Helv. **21** (1938) 720. [3]) J. T. Hewitt und F. B. Thole, J. chem. Soc. London **95** (1909) 1394.

Benzal-β-naphthylamin.

Benzal-β-naphthylamin wurde nach L. CLAISEN[1]) aus Benzaldehyd und β-Naphthylamin dargestellt. Zur Reinigung wurde es viermal in Alkohol mit Tierkohle gekocht. Smp. 102° bis 103°.

Bisbenzal-2·7-naphthylendiamin.

2·7-Naphthylendiamin wurde in heißem Alkohol gelöst und in der Hitze die entsprechende Menge destillierten Benzaldehyds zugefügt. Nach dem Abkühlen schied sich ein etwas rötlicher Niederschlag aus. Er wurde durch Kochen in Alkohol mit Tierkohle gereinigt. Die Ausbeute wurde durch Kochen der Mutterlauge mit Tierkohle und Eindampfen beträchtlich erhöht.

Bisbenzal-2·7-naphthylendiamin kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die den Smp. 167° bis 168° haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung von Apparaten und die Bewilligung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

1) L. CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. **237** (1887) 273.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-Chemisches Institut der Techn. Hochschule.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.